

REAKTIONEN VON
3-ACYLCHROMONEN MIT DIPHENYLKETEN

Irmgard Breugst

1977



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553810_0069

REAKTIONEN VON
3-ACYLCHROMONEN MIT DIPHENYLKETEN

Inaugural - Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereichs Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt von
Irmgard Breugst
aus Weißenburg

München 1977

1. Berichterstatter: Prof. Dr. F. Eiden

2. Berichterstatter: Prof. Dr. H.-D. Stachel

Tag der mündlichen Prüfung: 29. Juni 1977

Diese Arbeit entstand auf Anregung und unter
Anleitung von

Herrn Professor Dr. F. Eiden

am Institut für Pharmazie und Lebensmittelchemie der
Ludwig-Maximilians-Universität München.

Für seine stets großzügige Unterstützung und wohl-
wollende Hilfe möchte ich Herrn Prof. Dr. F. Eiden
meinen herzlichen Dank aussprechen.





Fräulein E. Visintainer möchte ich für die Mitarbeit im Labor, Frau I. Stekker für die Anfertigung der NMR-Spektren und der CHN-Analysen sowie Herrn Dr. Lerche für die Aufnahme der Massenspektren danken.

Außerdem möchte ich mich bei Herrn Priv.-Doz. Dr. Sonnenbichler, Max-Planck-Institut für Biochemie, Martinsried, für die Aufnahme der ^{13}C -Kernresonanzspektren bedanken.

Inhaltsverzeichnis

Theoretischer Teil

1.	Einleitung	1
2.	Reaktionen von 3-Formylchromon mit Diphenylketen	2
2.1.	Umsetzungsprodukte	2
2.2.	Herstellung des Diphenyläthylen-Derivats auf verschiedenen Wegen	20
3.	Reaktionen der Umsetzungsprodukte	28
3.1.	Reaktionen des Diphenyläthylen-Derivats	28
3.2.	Reaktionen des Lactons	50
3.3.	Herstellung von 1,4H-[1]Benzopyrano[4,3-c] - pyrazolen und 4H-[1]Benzopyrano[3,4-d]isoxazolen	90
4.	Umsetzung anderer 3-Acylchromone und ähnlicher Verbindungen mit Diphenylketen	96
4.1.	3-Acetyl- und 3-Diphenylacetyl-chromon	96
4.2.	Äthoxymethylenacetylaceton	98
4.3.	Äthoxymethylenindandion	99
4.4.	Benzylidenacetophenon	103
4.5.	3-Benzylidenchromanon	104
4.6.	3-Formylchromanone	105
4.7.	2-Formyl-2'-hydroxyacetophenon	108
4.8.	3-Aminomethylenchromanone	109
5.	Zusammenfassung	115

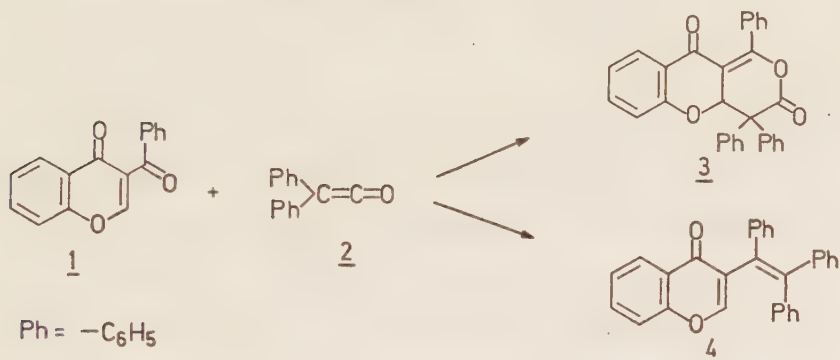
Praktischer Teil

Inhaltsverzeichnis	121
Experimentelle Angaben	130
Literaturverzeichnis	196

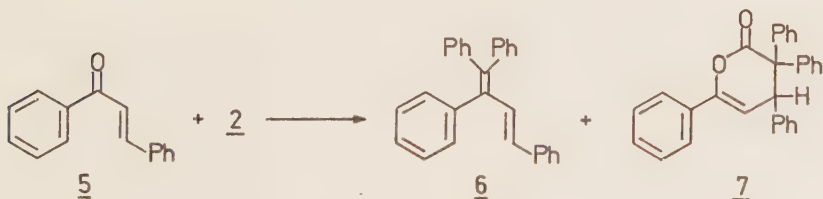
THEORETISCHER THEIL

1. Einleitung

Eiden und Peglow haben 3-Benzoylchromon (1) mit Diphenylketen (2) umgesetzt ¹⁾ und dabei, abhängig von den Versuchsbedingungen, die Verbindungen 3 und 4 erhalten.



Staudinger ^{2,3)} hatte schon 1913 gefunden, daß bei der Reaktion von Benzylidenacetophenon (5) mit 2 neben dem Butadienderivat 6 auch ein δ -Lacton 7 entsteht.



Inzwischen wurde eine Reihe weiterer α,β -ungesättigter Carbonylverbindungen mit Ketenen umgesetzt ⁴⁻¹⁶⁾. Dabei fand meistens eine 1,2-Cycloaddition statt ⁷⁻¹⁶⁾; nur in wenigen

Fällen war eine 1,4-Cycloaddition als Nebenreaktion zu beobachten (4-6,14).

Beim Nacharbeiten der Peglow'schen Versuche wurde zwar das Triphenylvinylchromon (4) gefunden, die Darstellung des Lactons 3 gelang jedoch nicht ¹⁷).

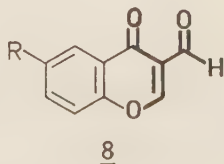
In der hier vorliegenden Arbeit wird beschrieben, unter welchen Bedingungen sich 3-Acylchromone mit Diphenylketen umsetzen, wie sich die Struktur der Reaktionsprodukte nachweisen läßt und in welcher Weise sie weiter reagieren.

Als Modellsubstanz wählte ich das präparativ gut zugängliche Formylchromon ^{18,19}), das - wie auch andere Acylchromone, deren Umlagerungs- und Kondensationsprodukte - außerdem wegen antianaphylaktischer Wirkungen von Interesse ist ^{20,21,22}).

2. Reaktionen von 3-Formylchromon mit Diphenylketen (DPK)

2.1. Umsetzungsprodukte

Man kann die 3-Formylchromone 8a und b als Diacyl-enoläther bzw. Phenoxymethylen-Derivate von β -Dicarbonylverbindungen betrachten.



a : R = H

b : R = CH₃

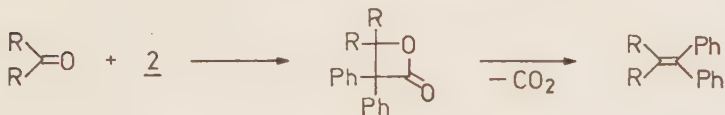
Demnach sind bei der Umsetzung von 8 mit Diphenylketen folgende Reaktionen möglich:

a) Eine Cycloaddition mit der Äthengruppe unter Cyclobutanonbildung:



Staudinger ^{23,24)} wie auch andere Autoren ²⁵⁻²⁸⁾ berichteten von der Bildung solcher Reaktionsprodukte. Reaktionsablauf und -grenzen sind in ausführlichen Studien von R.Huisgen und Mitarbeitern ²⁹⁻³⁴⁾ untersucht worden.

b) Eine Cycloaddition mit einer Carbonylgruppe und nachfolgende Abspaltung von CO₂ zur Äthylenverbindung:



Über 1,2-Cycloadditionsreaktionen dieser Art wurde berichtet ⁷⁻¹⁶⁾. 8 stellt für eine solche Reaktion zwei Carbonylgruppen zur Verfügung: die Chromon-Carbonylgruppe als Teil eines vinylogenen Benzoessäureesters ^{35,36)} und die Formylgruppe, die zu einem vinylogenen Ameisensäureester gehört. Demnach sollte die letztere größere Carbonylaktivität zeigen; dies wird durch Reaktionen mit Dimedon und Äthylenglykol bestätigt ³⁷⁾.

c) Eine 1,4-Cycloaddition zum δ -Lacton, wie sie für α,β -ungesättigte Carbonylverbindungen beschrieben ist ^{3-6,14}):

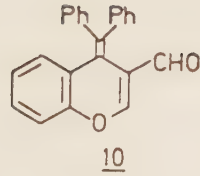
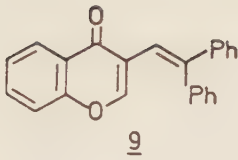


Soweit mir bekannt ist, sind Umsetzungen von Acylenoläthern mit DPK - außer bei den erwähnten Peglow'schen Versuchen mit Benzoylchromon ³⁸⁾ - bisher noch nicht beschrieben worden.

2.1.1. Diphenyläthylenverbindung

Beim Erhitzen von Formylchromon (8a) mit DPK-Chinolin-Addukt, das ich bei den meisten der beschriebenen Reaktionen als Ketengenerator verwendet habe, erhielt ich je nach Reaktionsbedingungen (Ölbadtemperatur von 130° bzw. 180°) die Produkte A oder B.

Nach dem Erhitzen auf 180° konnte ich die farblose Substanz A isolieren. Massenspektrum und Analysendaten nach ließ sich für A die Summenformel $C_{23}H_{16}O_2$ aufstellen; das spricht für eine Umsetzung im Molverhältnis 1:1 unter CO_2 -Abspaltung. Demnach waren die beiden isomeren Verbindungen 9 und 10 zu diskutieren.



Das UV-Spektrum (Abb.1) von 9 hat eine große Ähnlichkeit mit dem des Chromons und des Triphenylvinylchromons 4 ¹⁷⁾.

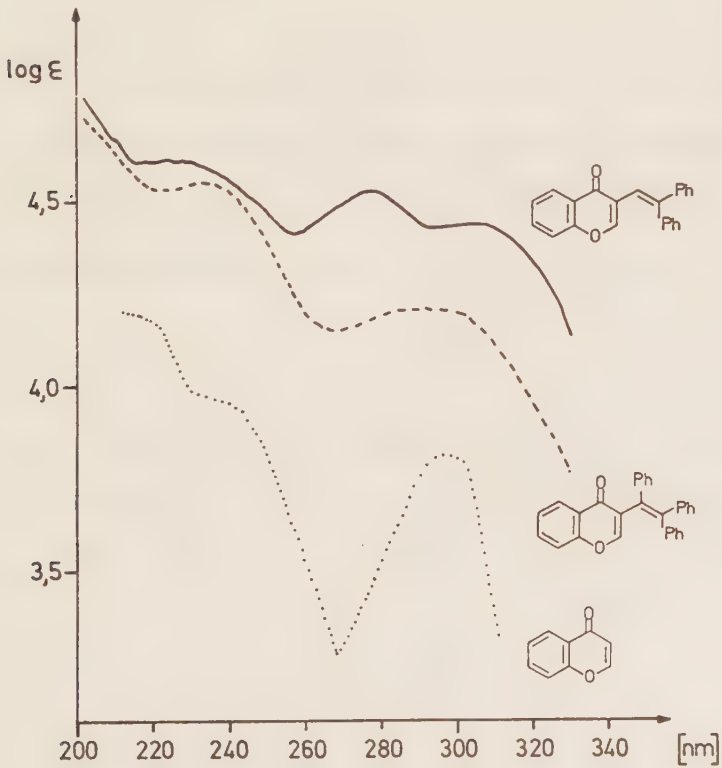


Abb.1: UV-Spektren von 4, 9a und Chromon

Die für 10 zu erwartende bathochrome Verschiebung, die Peglow bei 4-Diphenylmethylen-chromenen beobachtet hatte ³⁸⁾, trat hier nicht auf.

Auch das IR-Spektrum bestätigt das Vorliegen von 9: Die Banden bei 1640 (Chromoncarbonyl) und 1620 cm^{-1} (C=C) zeigen, daß 8 mit der Aldehydgruppe (1695 cm^{-1}) reagiert haben muß.

Außerdem fehlt im NMR-Spektrum das Aldehydsignal, das im Spektrum von 8a bei 10,5 ppm erscheint. Im Kernresonanzspektrum von 9 (Abb.2a/b) treten nur im Aromatenbereich (8,0-6,95 ppm) Signale auf, wobei ein Doppeldublett bei 8,1 ppm charakteristisch für Chromone (5-H) ist. Das Äthylenproton (1') tritt bei 6,95 ppm als Dublett auf; die kleine Kopplungskonstante ($J=1\text{Hz}$) ist auf eine allylische Kopplung mit 2-H zurückzuführen.

Nach Zusatz des paramagnetischen Verschiebungsreagenzes 1,1,1,2,2,3,3-Heptafluor-7,7-dimethyl-4,6-octadionat-europium (III) = $\text{Eu}(\text{fod})_3$ ^{39,40)} sind die Signale für die Protonen in 5-, 1'- und 2-Stellung nun zu tieferem Feld verschoben und liegen bei 11,75 (5-H), 10,40 (1'-H) und 8,30 (2-H) ppm.

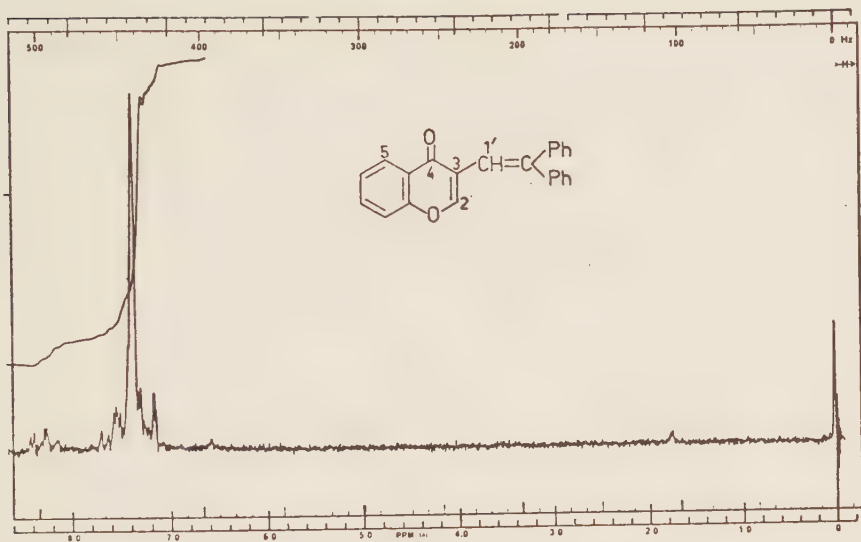


Abb.2a: NMR-Spektrum von 9a in CDCl_3

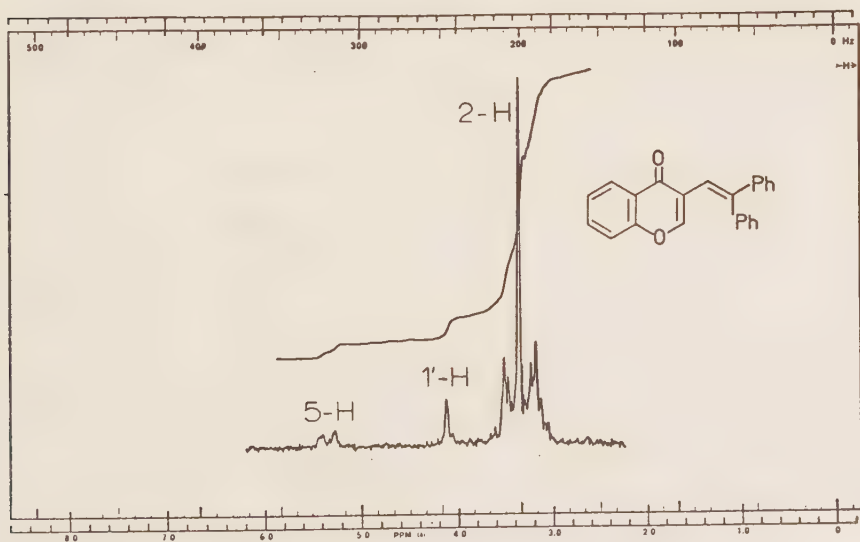
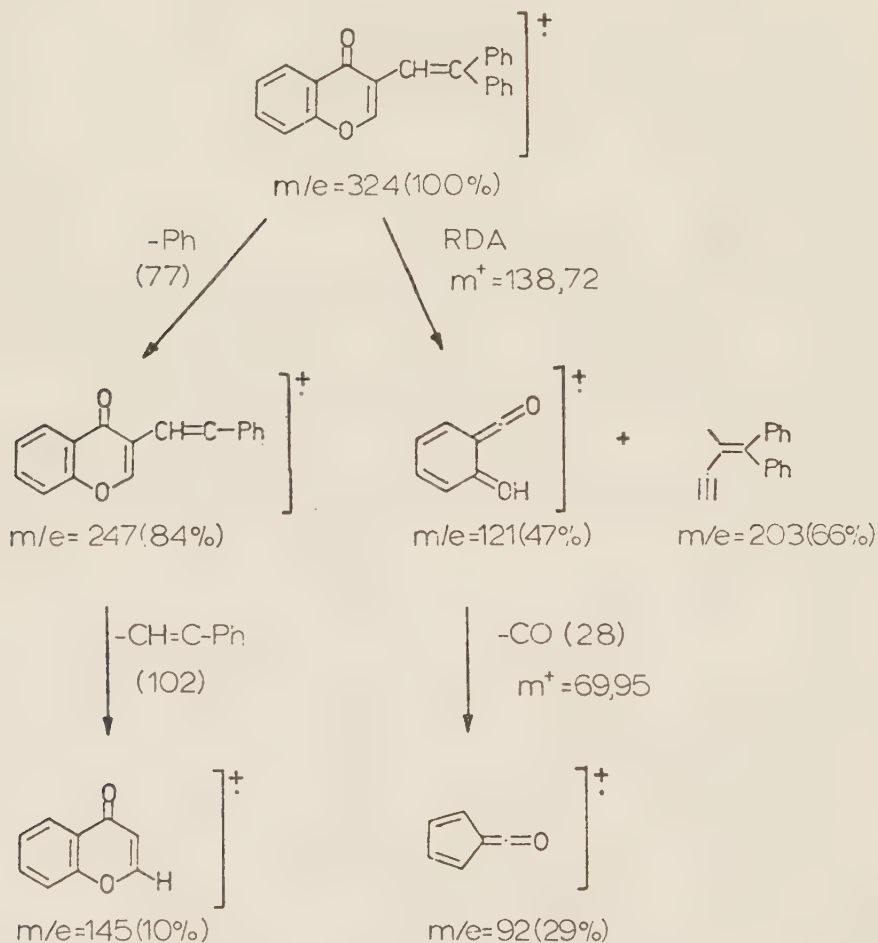


Abb.2b: NMR-Spektrum von 9a in CDCl_3

nach Zusatz von Eu(fod)_3

Reg. Bereich um 250 Hz verschoben

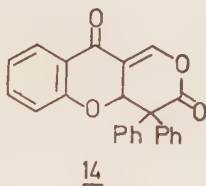
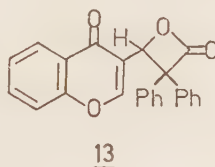
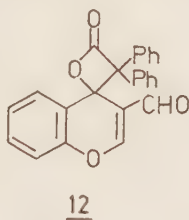
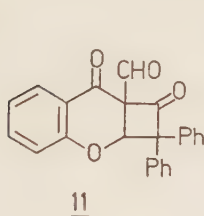
Auch das Massenspektrum bestätigt die Struktur von 9 und zwar durch das für Chromone typische Bruchstück der MZ 121.



^{+) Im Massenspektrum von 4-Diphenylmethylen-chromen 109 (S.113) fehlt dieses Bruchstück.}

2.1.2. Lacton

Nach dem Erhitzen von 8a mit DPK bei einer Ölbadtemperatur von 130° erhielt ich eine weitere farblose Substanz: B. Molmasse und Analysenwerten zufolge war ein 1:1 - Addukt der beiden Reaktionspartner entstanden. Hier stehen folgende Strukturformeln zur Auswahl:



Das Entstehen der 4-Ringlactone 12 und 13 ist von vornherein unwahrscheinlich, da

1. bei dieser Reaktionstemperatur Decarboxylierung und Bildung einer Äthylenverbindung zu erwarten ist und man
2. im IR-Spektrum eine Absorption bei einer Wellenzahl oberhalb von 1800 cm^{-1} beobachten sollte ⁴¹⁾.

Statt dessen zeigt das IR-Spektrum (Abb.3) von B eine Bande bei 1780 cm^{-1} , die gut zum δ -Lacton 14 paßt. Für die hohe Wellenzahl kann man die Vinylesterstruktur verantwortlich machen ^{41,42)}. Die Absorption bei 1680 cm^{-1} entspricht der

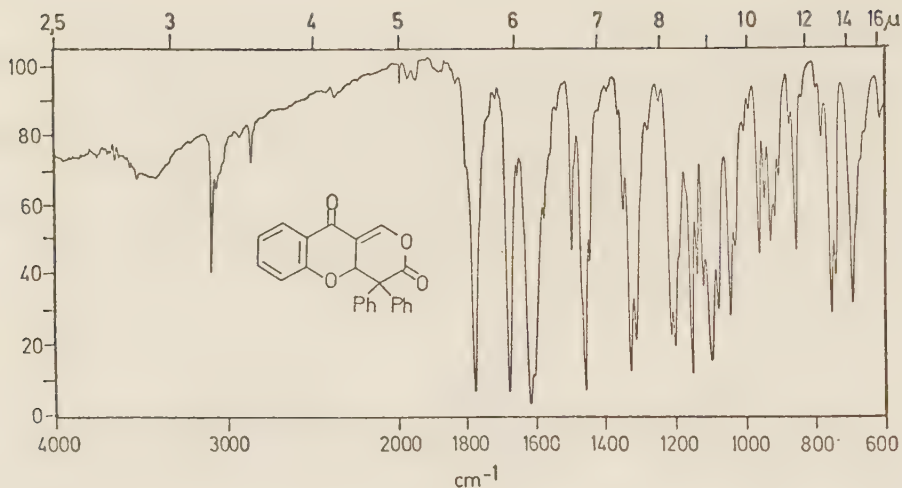


Abb.3: IR-Spektrum von 14a in KBr

Chromanoncarbonylgruppe; der Einfluß der Doppelbindung im Lactonring verschiebt hier - im Vergleich zum Chromanon selbst - die Bande um 5 cm^{-1} zu niedrigen Wellenzahlen ⁴¹⁾. Die Absorption bei 1620 cm^{-1} wird durch die C=C-Doppelbindung verursacht. Das IR-Spektrum spricht somit zwar mehr für 14, schließt aber 11 nicht aus.

Eine eindeutige Entscheidung läßt sich jedoch mit Hilfe des NMR-Spektrums fällen, da ein Aldehyd-Signal fehlt.

Das NMR-Spektrum (Abb.4a/b) zeigt neben dem Aromatenmultiplett (7,7-6,7 ppm) ein Doppeldublett bei 8,0 ppm, das dem 9-Proton entspricht, und ein Dublett bei 6,0 ppm ($J=3\text{Hz}$) für das Proton in 4a-Stellung; dieses koppelt mit dem allylständigen Methinproton (1-H), das im Aromatenmultiplett bei 7,6 ppm als Dublett ($J=3\text{Hz}$) zu erkennen ist.

Durch Zusatz von $\text{Eu}(\text{fod})_3$ erscheinen die Signale nun bei 9,4 (9-H), 8,6 (1-H) und 6,6 (4a-H) ppm.

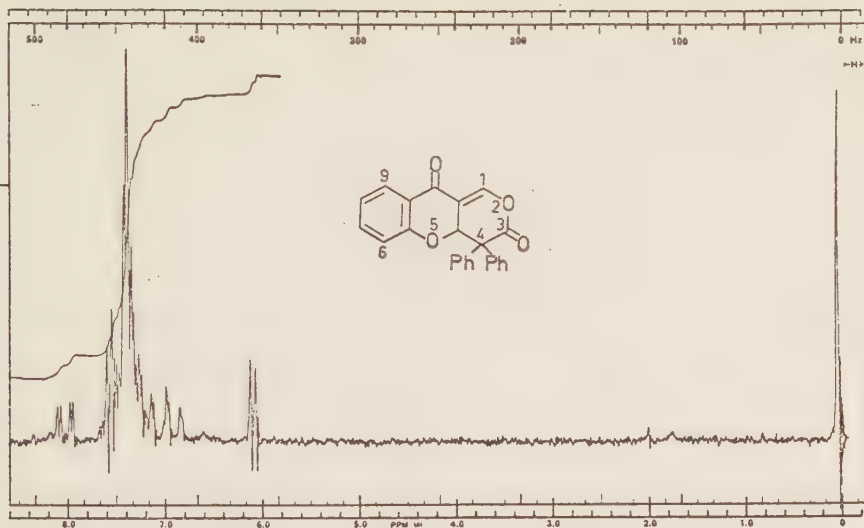


Abb.4a: NMR-Spektrum von 14a in CDCl₃

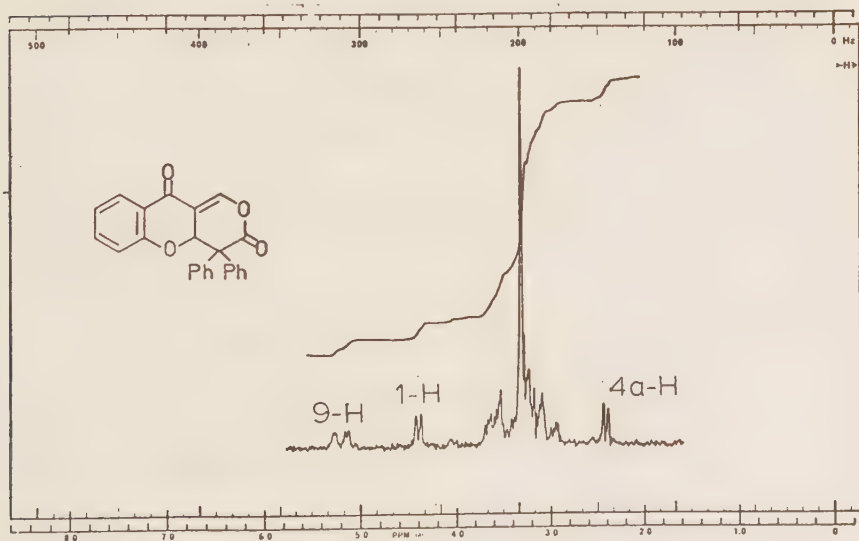
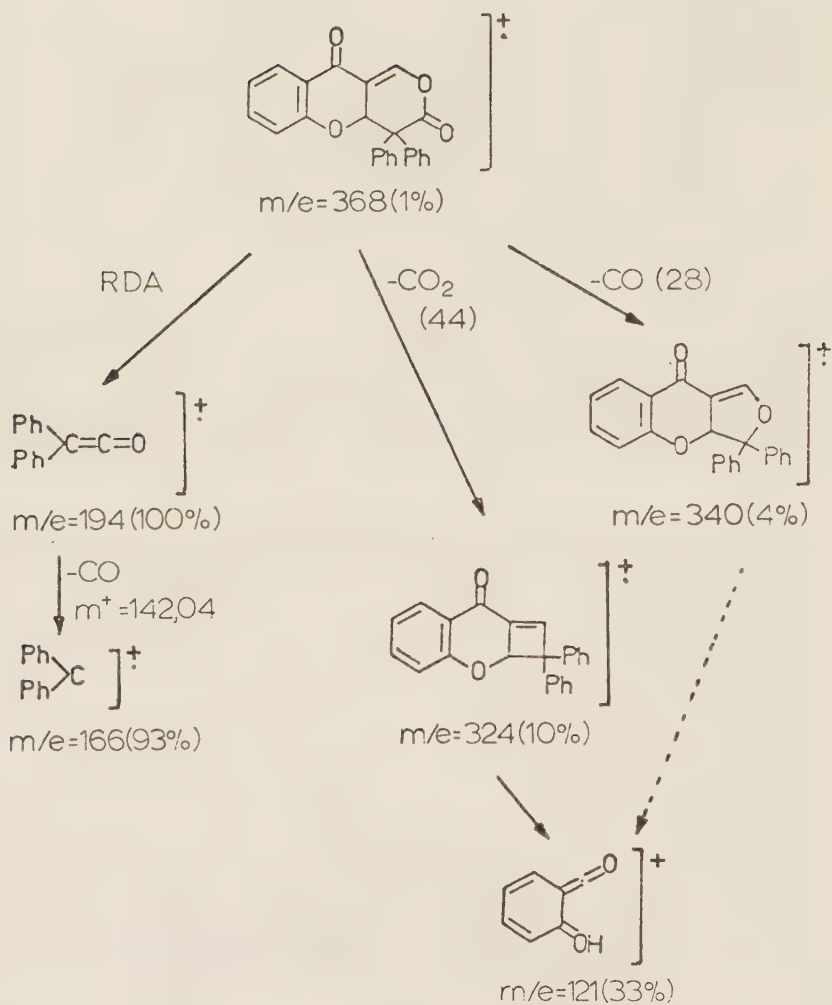


Abb.4b: NMR-Spektrum von 14a in CDCl₃

nach Zusatz von Eu(fod)₃

Reg. Bereich um 250 Hz verschoben

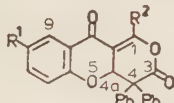


Zerfallschema von 14a

Das Massenspektrum von 14a zeigt neben einem schwachen Molekülpeak von $M^+ = 368$ einen Basispeak bei m/e 194, der der Abspaltung eines Diphenylketenfragments entspricht, das aus einer Diels-Alder-Cycloreversion entstanden sein könnte. Bemerkenswert ist, daß die Fragmentierung von 14a auch auf einem zweiten Weg unter CO_2 -Abspaltung erfolgt. Dabei entsteht ein Bruchstück mit der Massenzahl von 9a (324), dessen weitere Fragmentierung jedoch nicht mit der von 9a übereinstimmt.

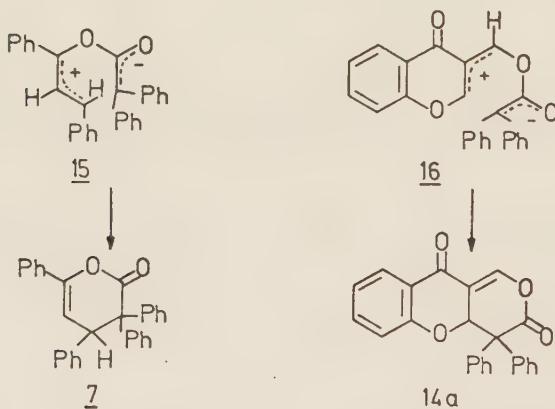
Das 3-Formyl-6-methylchromon (8b) wurde in gleicher Weise wie 8a umgesetzt. Dabei erhielt ich die Verbindungen 9b und 14b.

Der Vergleich der Spektraldaten (Tab.1) der Umsetzungsprodukte des 3-Formyl-, 3-Formyl-6-methyl- und des 3-Benzoylchromons ³⁸⁾ mit DPK bei 130° läßt den Schluß zu, daß es sich bei den Reaktionsprodukten jeweils um analoge 6-Ringlactone handelt.

	IR-Spektrum (KBr)		NMR-Spektrum (CDCl ₃)			
	cm ⁻¹		δ-Werte, ppm			
Verb.	R ¹	R ²	Lacton- bande	Chromanon bande	Proton	
					4a	9
<u>14a</u>	H	H	1780	1680	6,1	8,0
<u>14b</u>	H	CH ₃	1775	1685	6,05	7,8
<u>3</u>	Ph	H	1790	1680	6,1	7,87

Tab.1: Spektraldaten von 3, 14a und 14b

Den ausführlichen Untersuchungen von Huisgen und Otto sowie Koppitz ^{43,44)} zufolge verläuft die Reaktion von Benzalacetophenon (5) mit Diphenylketen (2) über eine zwitterionische Zwischenstufe 15 unter Bildung von 7. In analoger Weise läßt sich die Umsetzung von 3-Formylchromon (8a) mit 2 über die Zwischenstufe 16 zu 14a formulieren.



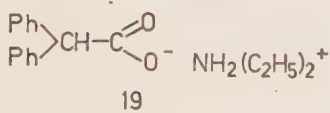
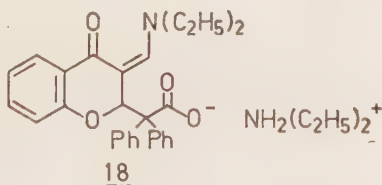
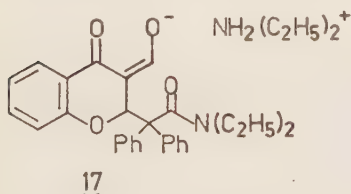
2.1.3. Zusammenhang zwischen Lacton und Äthylenverbindung

Wiederholte Umsetzungen von DPK (2) mit Formylchromon (8a) bei 130° Badtemperatur führten zu unterschiedlichen Ergebnissen: meistens wurden Gemische aus 14a, 9a und 8a erhalten. Eine genauere Untersuchung der Reaktionsbedingungen ergab, daß bei Zusatz von Chinolin fast quantitativ die Äthylenverbindung 9a entstand. Deshalb wurde das DPK-Chinolin-Addukt

mit einem berechneten Unterschluß an Chinolin hergestellt und mit Petroläther sorgfältig gewaschen. Durch Reaktion des so hergestellten Addukts mit Formylchromon (8a) konnte ich das δ -Lacton 14a in 60 %iger Ausbeute - ohne die Äthylidenverbindung 9a als Nebenprodukt - gewinnen.

Da sich das Lacton 14a durch Erhitzen in Chinolin und auch Triäthylamin in das Äthylenderivat 9a überführen ließ, untersuchte ich außerdem die Reaktion mit Diäthylamin und erhielt folgende Ergebnisse:

- a) Beim Erhitzen von 14a mit Diäthylamin im Molverhältnis 1 : 100 erhielt ich 9a in sehr guter Ausbeute und ohne Nebenprodukte.
- b) Beim Erhitzen von 14a mit Diäthylamin im Molverhältnis 1 : 50 unter sonst gleichen Bedingungen ließ sich ein Zwischenprodukt (C) isolieren, das durch Erwärmen in Äthanol unter Gasentwicklung quantitativ in 9a übergeführt werden konnte, und das die Summenformel $C_{32}H_{38}N_2O_4$ besitzt. Demnach sind die beiden Formulierungen 17 und 18 zu diskutieren.



Das IR-Spektrum von C zeigt im Bereich von $3040 - 2350 \text{ cm}^{-1}$ große Ähnlichkeit mit einem Vergleichsspektrum des Diäthylammoniumsalzes der Diphenylelessigsäure (19): Neben scharfen Banden um 3000 cm^{-1} liegt zwischen 3000 und 2200 cm^{-1} eine breite Bandenregion, die für die Salzstruktur des Zwischenprodukts spricht.

Das Massenspektrum von C zeigt nicht eine 17 oder 18 entsprechende Molmasse an. Der Peak mit der größten Massenzahl liegt bei m/e 324 und paßt somit zu 9a.

Auch mit Hilfe des NMR-Spektrums ist eine Auswahl zwischen 17 und 18 nicht möglich:

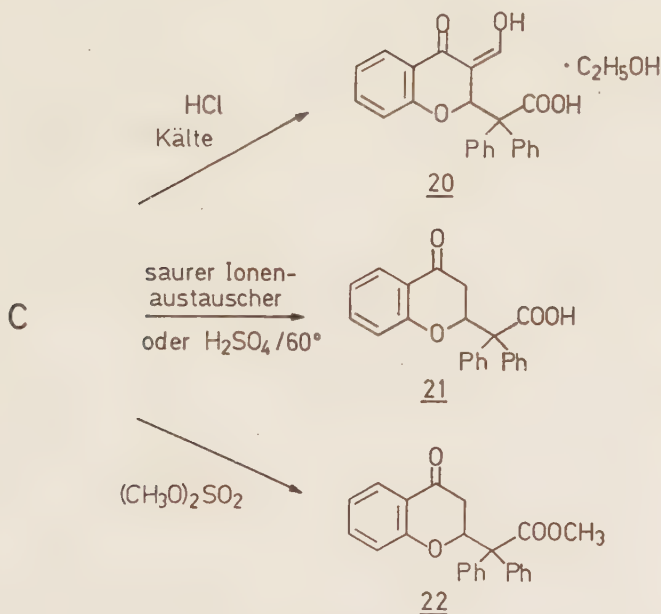
Neben den Signalen im Aromatenbereich bei 7,7-6,8 ppm (16H,m) ist ein Signal bei 6,4 ppm (NH_2^+ , 2H, D_2O -Aust.) zu beobachten. Die N-CH_2 -Protonen erscheinen bei 3,5 (sehr breit) und 2,5 ppm (q) im Verhältnis 2:6; offensichtlich wird eine N-CH_2 -Gruppe durch die Phenylsubstituenten abgeschirmt. Die Signale der 12 Methylprotonen liegen bei 1,1 ppm.

Ich versuchte nun mit chemischen Reaktionen zum Ziel zu kommen:

Zunächst wurde eine Chloroform-Lösung von C mit verdünnter Salzsäure geschüttelt. Nach dem Aufarbeiten erhielt ich die Säure 20, die aus Äthanol mit 1 Mol Kristallalkohol auskristallisierte.

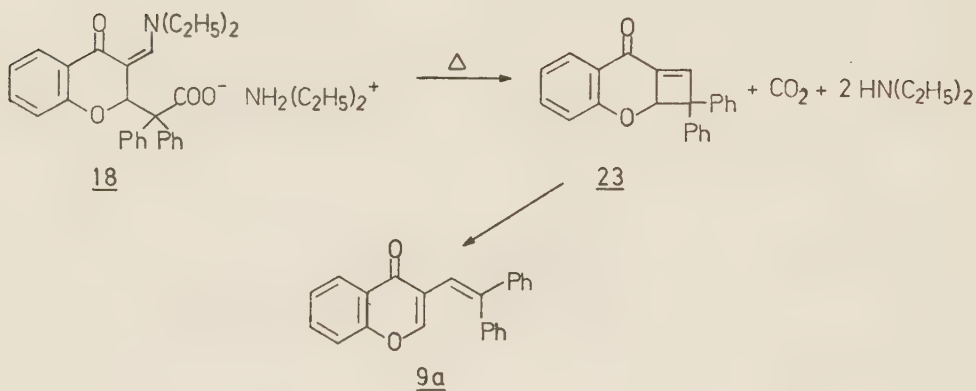
Nach dem Behandeln einer äthanolischen Lösung von C mit saurem Ionenaustauscher ließ sich die Säure 21 isolieren, ebenso beim Erhitzen einer Chloroformlösung von C mit verdünnter Schwefelsäure.

Die Umsetzung von C mit Dimethylsulfat führte schließlich zum Methylester 22.



Diese Reaktionen sprechen für die Enaminoketon-Struktur 18, da die Verseifung der Diphenylelessigsäureamid-Gruppe in 17 weder mit verdünnter Säure noch mit saurem Ionenaustauscher möglich sein sollte und mit Dimethylsulfat eine Amid-Ester-Umwandlung (17 → 22) unwahrscheinlich ist.

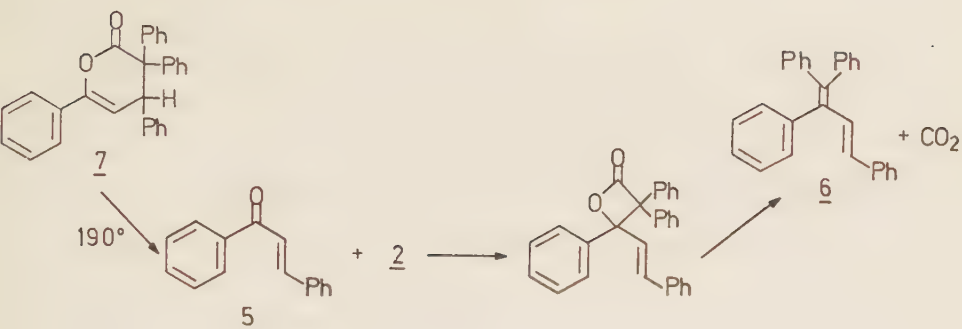
Für die thermische Umwandlung von 18 in 9a wäre folgender Weg ⁺⁾ diskutierbar:



Staudinger ³⁾ hatte beobachtet, daß das δ -Lacton 7 beim Erhitzen in die Äthylenverbindung 6 übergeht und schlug für diese Reaktion einen Retro-Diels-Alder-Mechanismus ⁴⁹⁾ vor:

⁺⁾ Thermische Ringspaltungen des Cyclobutenrings sind mehrfach beschrieben worden ⁴⁵⁻⁴⁷⁾ .

Auch CO₂-Abspaltung aus Lactonen unter Basenkatalyse wurde kürzlich beobachtet ⁴⁸⁾ .

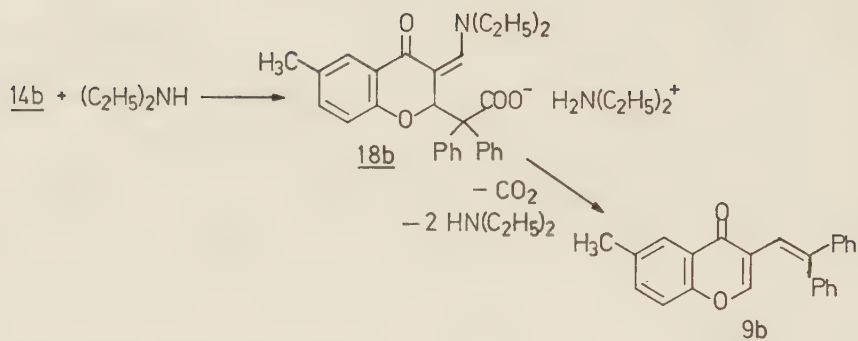


Für Staudingers Vorstellung spricht, daß es ihm gelang, DPK (2) durch Anilinzusatz als Diphenylelessigsäureanilid abzufangen.

Die Umsetzung des Lactons 14a mit Anilin führte jedoch nicht zu einheitlichen Reaktionsprodukten, und es ließ sich weder Diphenylelessigsäureanilid noch die Äthylenverbindung 9a nachweisen.

Da sich sorgfältig gereinigtes, basenfreies δ -Lacton 14a durch mehrtägiges Erhitzen in siedendem Xylol, Diglyme oder Diphenyläther nicht in 9a überführen ließ und sich auch nach Vakuum-Destillieren oder Sublimieren 14a unzersetzt zurückgewinnen ließ, handelt es sich bei dem Übergang von 14a in 9a offensichtlich um eine basenkatalysierte Reaktion.

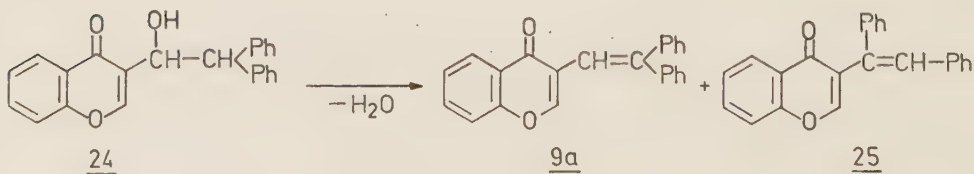
Wie 14a reagierte auch 14b mit Diäthylamin: Ich erhielt das Zwischenprodukt 18b und daraus die Äthylenverbindung 9b.



Vergleichbar ist auch das Verhalten des Triphenyl-lactons 3:
Es ließ sich sowohl beim Erwärmen in Chinolin als auch in
Dipropylamin in die Äthylenverbindung 4 überführen.

2.2. Herstellung des Diphenyläthylen-Derivats auf verschiedenen Wegen:

2a sollte sich auch durch Dehydratisierung des Alkohols 24 synthetisieren lassen. 24 wurde aus 2-Formyl-2'-hydroxy-acetophenon und Diphenylacetaldehyd unter alkalischer Katalyse hergestellt ³⁷⁾.



Die Wasserabspaltung im sauren Milieu - mit Schwefelsäure oder p-Toluolsulfonsäure und Benzol als Schleppmittel oder durch Erhitzen mit Kaliumhydrogensulfat - führte immer zum gleichen Ergebnis: Das Reaktionsprodukt bestand aus zwei Komponenten. Diese ließen sich dünnschichtchromatographisch trennen.

Beide Produkte besitzen den Massenspektren zufolge die Molmasse 324; eine der Verbindungen war das gewünschte Äthylen-Derivat 9a.

Denkbar war, daß die zweite - isomere - Verbindung 25 sich aus 24 durch Wanderung eines Phenylrestes nach Art einer Wagner-Meerwein-Umlagerung ⁵⁰⁾ gebildet hatte.

Einen Hinweis auf die Struktur 25 liefert das UV-Spektrum (Tab.2), das dem Spektrum der vergleichbaren Äthylenverbindung 4 ähnlich ist.

Verb.	UV (CH ₃ OH) nm $\lambda_{\max}$ (log ϵ)	NMR (CDCl ₃) δ -Werte, ppm	
		2-H	5-H
<u>4</u>	233 (4,55), 292 (4,21)	7,7	8,2
<u>25</u>	219 (4,39), 289 (4,12)	7,7	8,3

Tab.2: Spektraldaten von 4 und 25

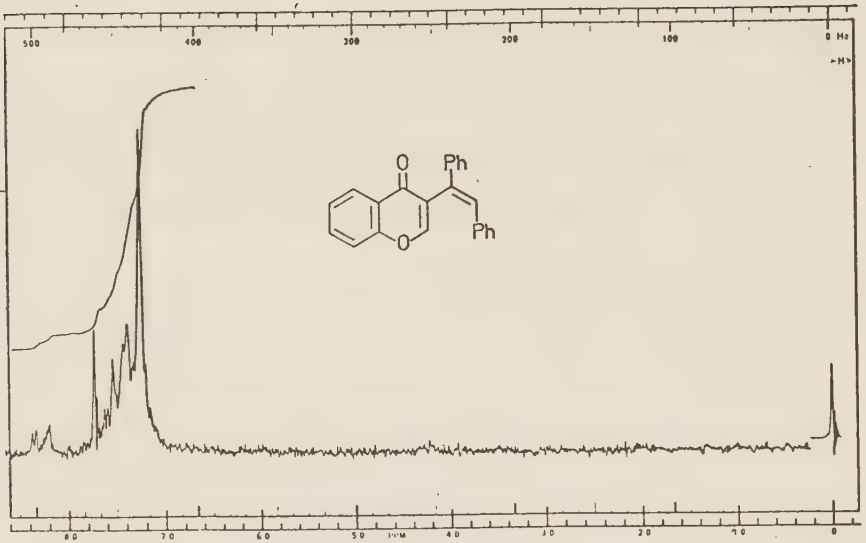


Abb.5a: NMR-Spektrum von 25 in CDCl_3

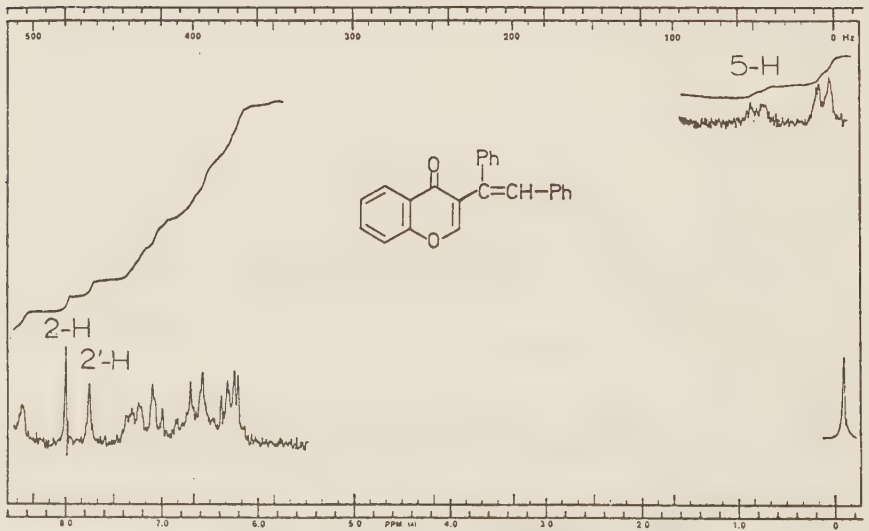
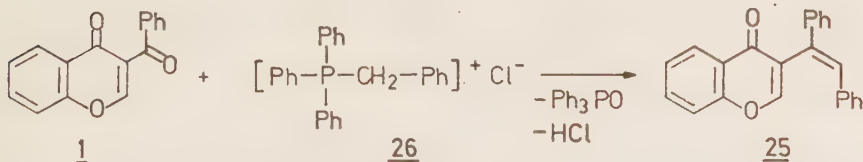


Abb.5b: NMR-Spektrum von 25 in CDCl_3

nach Zusatz von $\text{Eu}(\text{fod})_3$

Auch beim NMR-Spektrum (Abb.5a/b) bietet sich ein Vergleich mit 4 an. Es zeigt - wie das Spektrum von 4 - nur Signale im Aromatenbereich (7,0-8,2 ppm), unter denen sich auch das 2'-H-Signal befinden muß. Ein Zusatz von Eu(fod)_3 läßt dieses wie auch die Signale für die Protonen in 2- und 5-Stellung sichtbar werden: 9,2 (5-H), 8,05 (2-H) und 7,8 (2'-H) ppm.

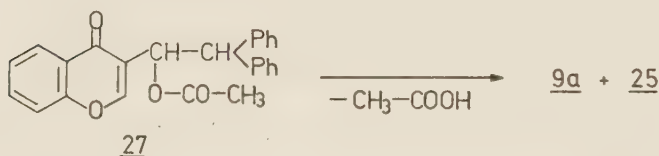
Im Massenspektrum von 25 findet man charakteristische Fragmente mit den MZ 324 (M^+), 247 ($\text{M}^+ - \text{Ph}$), 202 und 121. Ein Diphenylmethyl-Fragment (MZ 167) ist nicht nachzuweisen. Zum endgültigen Beweis sollte 25 auf anderem Wege synthetisiert werden. Dazu bot sich die Umsetzung von Benzoylchromon (1) mit Benzyltriphenyl-phosphoniumchlorid (26)⁵¹⁾ an.



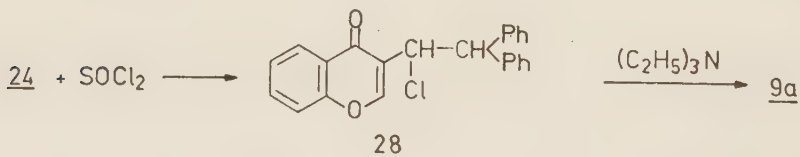
Bei dieser Umsetzung entstand neben Triphenylphosphinoxid ein Produktgemisch, das dem DC nach aus 5 Substanzen bestand. Dickschichtchromatographisch ließ sich 25 in geringer Menge abtrennen; die Identität wurde durch Mischschmelzpunkt und Spektraldaten bewiesen.

Da die Wasserabspaltung aus 24 nicht zur eindeutigen Synthese von 9a führte, versuchte ich, durch Veresterung mit Acetanhydrid und anschließendem Abspalten von Essigsäure aus 27 das

gewünschte Olefin zu gewinnen ⁵²⁾; ich erhielt aber wieder das Gemisch der Isomeren 9a und 25 ^{+) .}



Um die beobachtete Umlagerung auszuschließen, setzte ich den Alkohol 24 mit Thionylchlorid zur entsprechenden Halogenverbindung 28 um.

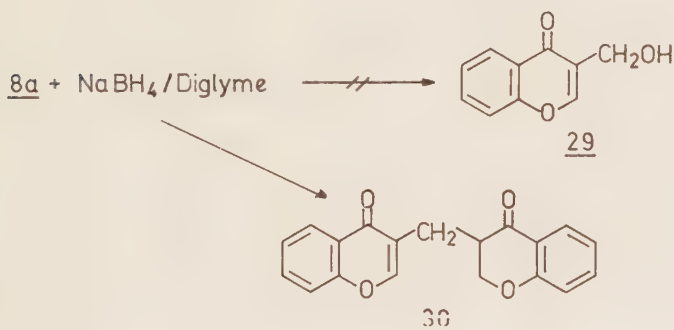


28 ließ sich nun glatt und in guter Ausbeute durch Erhitzen mit Triäthylamin in 9a überführen.

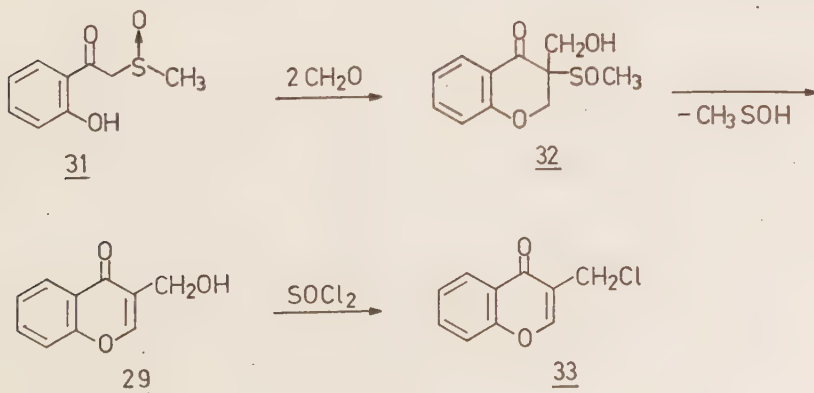
Ich versuchte außerdem Formylchromon (8a) zum Alkohol 29 zu reduzieren, um dann über das 3-Chlormethyl-Derivat durch Wittig-Reaktion (Umsetzung mit Benzophenon) 9a zu gewinnen.

^{+) Wagner-Meerwein-Umlagerungen sind auch bei Essigsäureestern beschrieben ⁵³⁾.}

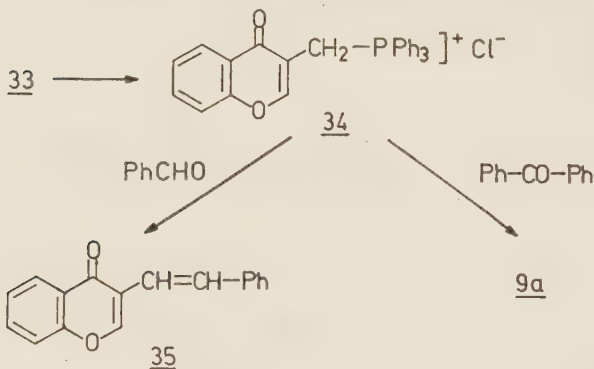
Die von Nohara und Mitarbeitern ⁵⁴⁾ beschriebene Reduktion mit $\text{NaBH}_4/\text{AlCl}_3$ führte nur in geringer Ausbeute und mit vielen Nebenprodukten zu 29. Auch die katalytische Hydrierung von 8a verlief erfolglos, und beim Erhitzen mit NaBH_4 in Diglyme entstand das Chromonyl-chromanyl-methan 30, das schon von P. Schenone und Mitarbeitern ^{54,56)} auf anderem Wege hergestellt worden war.



Ich stellte deshalb 29 nach einer von Strandtmann ^{57,58)} angegebenen Methode her:

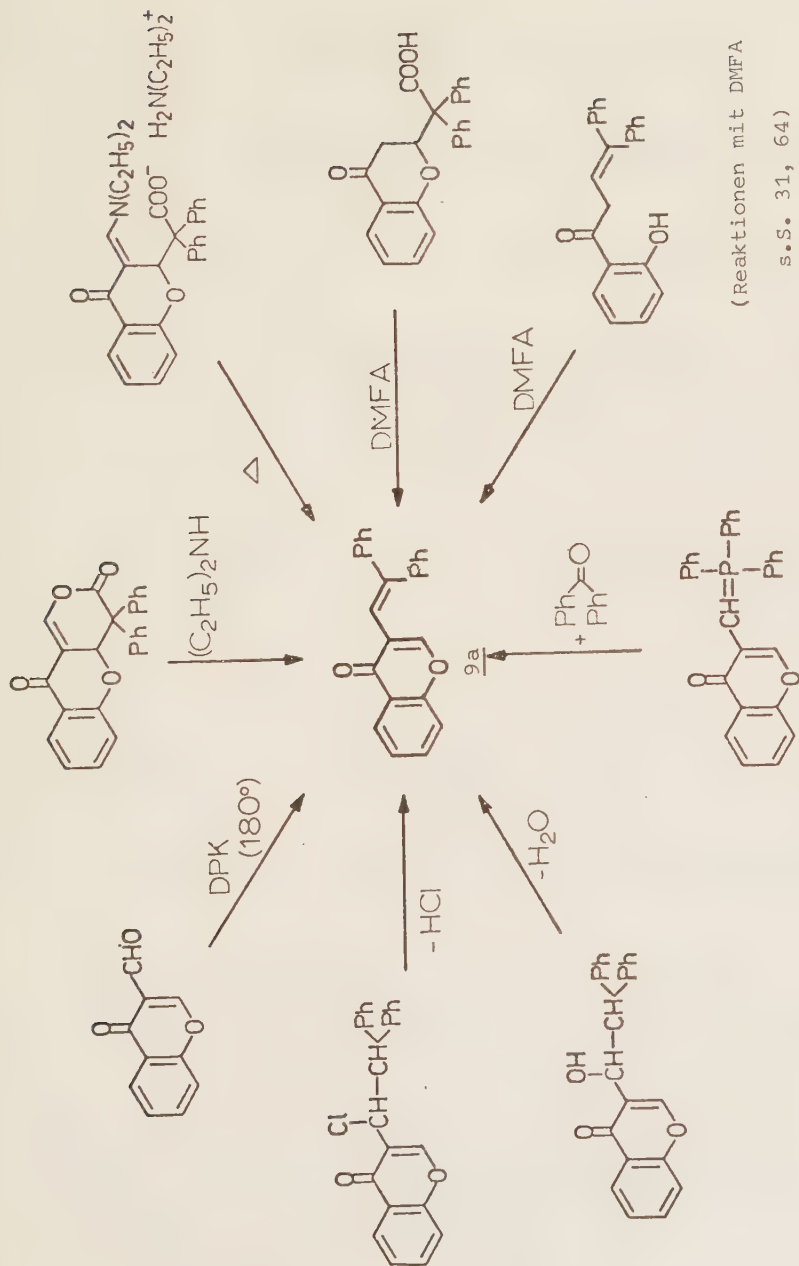


Die Darstellung des Chlormethyl-Derivats 33 aus 29 durch Reaktion mit Thionylchlorid und die Umsetzung von 33 mit Triphenylphosphin zum Phosphoniumsalz 34 gelang jedoch ohne Schwierigkeiten.



In einem Vorversuch wurde 34 mit Benzaldehyd umgesetzt. Dabei entstand ein Gemisch von Reaktionsprodukten, aus dem ich schichtchromatographisch die Äthylenverbindung 35 gewinnen konnte.

Schließlich verlief auch die Reaktion von 34 mit Benzophenon und NaH in DMSO ⁵⁹⁾ erfolgreich, und es gelang - wiederum schichtchromatographisch - 9a in geringer Menge zu isolieren.



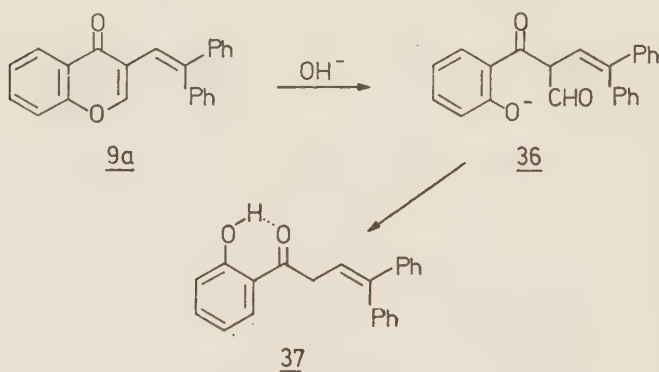
Darstellungsmethoden für 9a

3. Reaktionen der Umsetzungsprodukte

3.1. Reaktionen des Diphenyläthylen-Derivats

3.1.1. Umsetzung mit Alkali

Die Äthylenverbindung 9a sollte als Chromonderivat mit Alkali unter Ringöffnung reagieren ⁶⁰⁾; die Hydrolyse des dabei entstehenden Formyl-Derivats unter Bildung von 37 war denkbar:



Die nach der Umsetzung von 9a mit äthanolischer Kalilauge isolierte Verbindung zeigte eine positive Eisenchlorid-Reaktion; der Summenformel nach war tatsächlich 37 entstanden.

Das IR-Spektrum der Substanz ist dem der Ausgangsverbindung 9a ähnlich; die fehlende Phenol-OH-Bande läßt sich durch eine Wasserstoffbrückenbildung erklären; diese Chelatisierung sollte auch für die Absorption der Carbonylgruppe bei so

tiefer Frequenz (1640 cm^{-1}) verantwortlich sein.

Im NMR-Spektrum (Abb.6) dagegen tritt das Signal für die phenolische OH-Gruppe bei 11,6 ppm (s, D_2O -Aust.) auf. Außer den Aromatenprotonen bei 6,7-7,7 ppm (14H, m) zeigt das Spektrum ein Triplett für das Methinproton (6,4 ppm, $J=8\text{ Hz}$) und ein Dublett für die CH_2 -Gruppe (3,85 ppm, $J=8\text{ Hz}$).

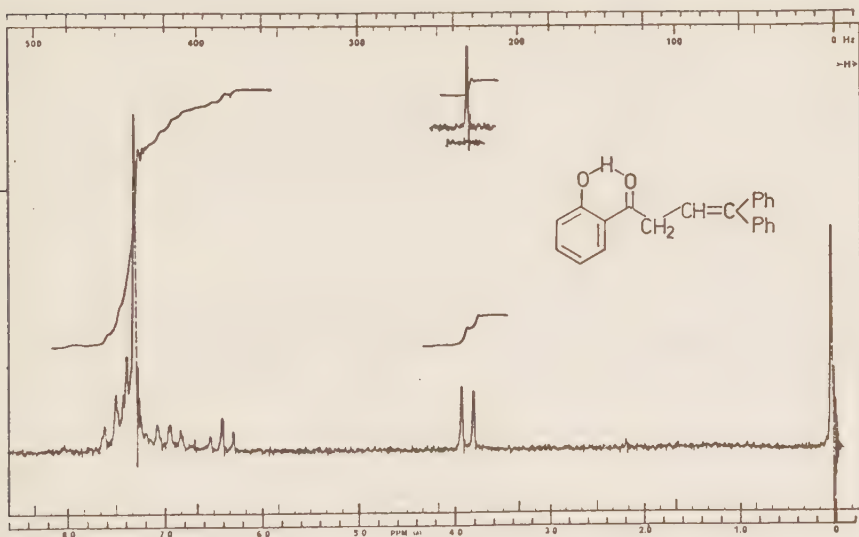
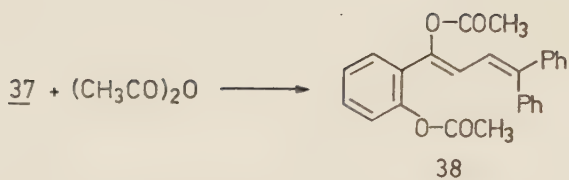


Abb.6: NMR-Spektrum von 37 in CDCl_3

Die Acetylierung von 37 mit Acetanhydrid in Pyridin führte immer - auch bei Variation der Versuchsbedingungen - zum Diacetylderivat 38. Dieses Ergebnis stimmt mit den Untersuchungen von Th.Széll ⁶¹⁾ bei ähnlichen Acetophenon -Derivaten überein. Ein Monoacetylderivat war auf diese Weise nicht darstellbar.



Die Identifizierung von 38 erfolgte - neben Massenspektrum und Elementaranalyse - mit Hilfe des IR-Spektrums (breite Estercarbonylbande bei 1755 cm^{-1}) und des NMR-Spektrums (Abb.7), in dem ein OH-Signal fehlt. Dafür treten zwei scharfe Singulets für die Acetylgruppen bei 2,3 und 2,1 ppm auf. Die beiden Methinprotonen sind durch Dubletts bei 6,9 und 6,4 ppm ($J=11\text{Hz}$) zu erkennen.

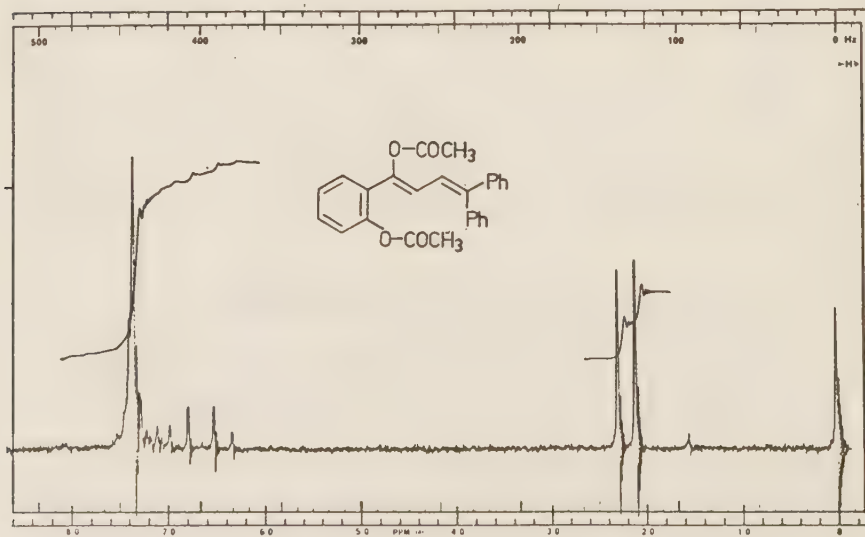
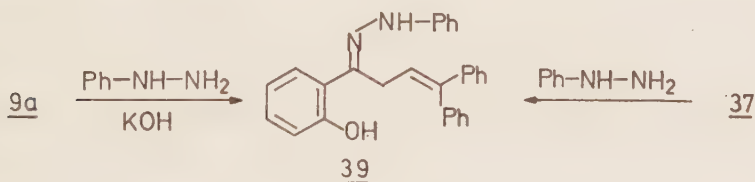


Abb.7: NMR-Spektrum von 38 in CDCl_3

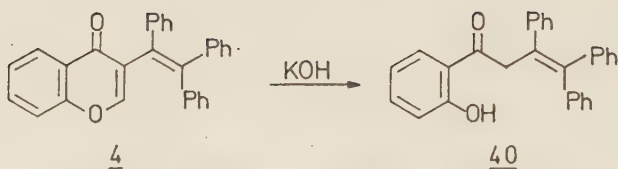
Als weiterer chemischer Strukturbeweis für 37 kann die Cyclisierung mit DMFA zur bekannten Äthylenverbindung 9a angesehen werden.



Beim Erhitzen von 9a mit äthanolischer Kalilauge unter Zusatz von Phenylhydrazin erhielt ich das Phenylhydrazon 39. In sehr geringer Ausbeute konnte 39 auch direkt aus 37 dargestellt werden.



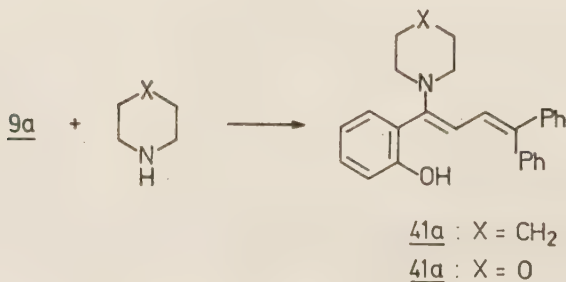
Die NMR-Spektren von 39 und 37 sind sehr ähnlich. Im Spektrum von 39 erscheint das Signal für das phenolische OH bei 12,4 ppm (s, D₂O-Aust.), die Aromatensignale liegen bei 6,5–8,0 ppm (20 H, m, davon 1H austauschbar: NH). Ähnlich wie bei 37 tritt das Methinproton als Triplet (6,0 ppm, J=7Hz) und die CH₂-Gruppe als Dublett bei 3,7 ppm (J=7Hz) auf. Die Triphenyläthylenverbindung 4 reagierte bei Umsetzungen mit Alkali wesentlich reaktionsträger als das Diphenyl-Derivat 9a, doch erhielt ich nach 16 Stunden Erhitzen schließlich 40 ³⁸⁾.



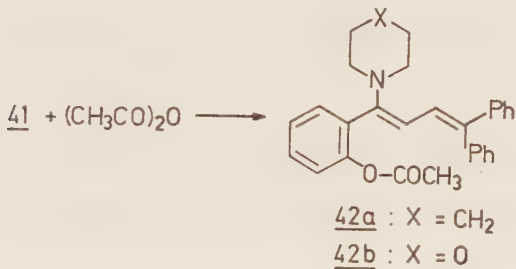
3.1.2. Umsetzung mit Aminen

Das Verhalten der Äthylenverbindungen 4 und 9a bei der Umsetzung mit Alkali entsprach dem anderer Chromonderivate. Deshalb untersuchte ich ihre Reaktionsfähigkeit gegenüber Aminen.

Mit Diäthylamin setzte sich 9a nicht um (wie schon bei der Herstellung von 9a beobachtet, siehe S.15) – im Gegensatz zum Verhalten anderer 2-unsubstituierter Chromone⁶²⁾. Beim Erhitzen von 9a mit Piperidin bzw. Morpholin entstanden die Enamine 41a und 41b. Bei der Umsetzung mit Piperidin konnte im Reaktionsgemisch außerdem Formylpiperidin nachgewiesen werden.



Die NMR-Spektren der Verbindungen 41a und 41b sind dem von 38 sehr ähnlich: Bei 5,8 ppm ist auch ein Dublett ($J=12\text{Hz}$) für das Proton in 2-Stellung zu erkennen neben den charakteristischen Aufspaltungsmustern der Piperidin- bzw. Morpholin-Banden. Im Spektrum von 41a tritt außerdem ein breites OH-Signal bei 8,8 ppm (D_2O -Aust.) auf.



Zum weiteren Strukturbeweis wurden mit Acetanhydrid die Phenylester 42a und 42b hergestellt, deren NMR-Spektren

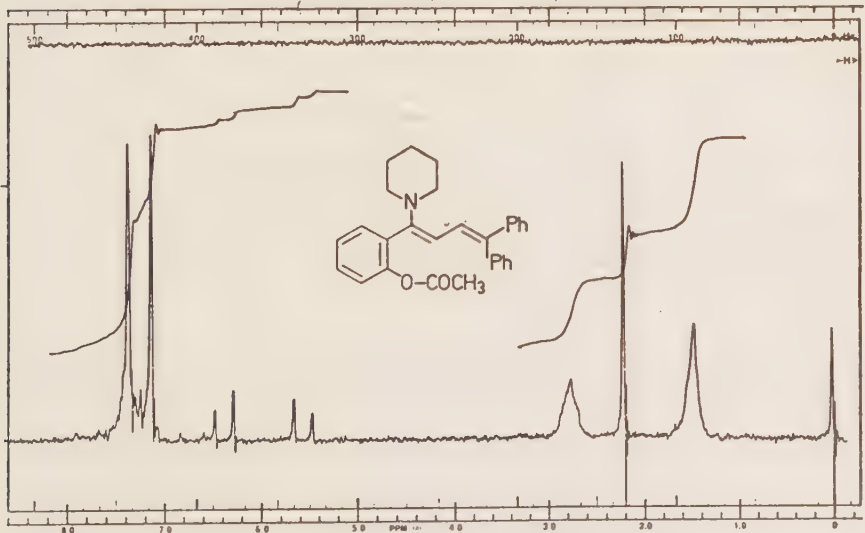
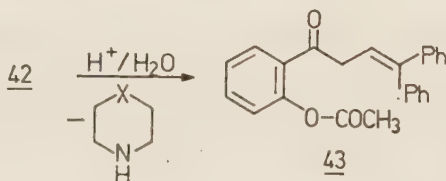


Abb.8: NMR-Spektrum von 42a in CDCl_3

(Abb.8) sich gut als Nachweis eignen; die Kopplung der Methinprotonen ($J=11\text{Hz}$) ist deutlich zu erkennen sowie eine Acetylgruppe bei 2,25 bzw. 2,15 ppm (Tab.3).

Da im DC des Umsetzungsproduktes von 9a mit Piperidin stets mit einem kleinen Fleck die Verbindung 37 auftrat, untersuchte ich die Hydrolysierfähigkeit von 41a und 41b. Erwartungsgemäß erhielt ich beim Erhitzen der beiden Enamine mit verdünnter Säure dann auch 37 in guter Ausbeute.

Andererseits führte die vorsichtige saure Hydrolyse der Phenylester 42a und 42b zu dem aus 37 nicht herstellbaren Monoacetylderivat 43.



Im IR-Spektrum (Abb.9) von 43 ist nun neben der Phenylesterbande bei 1765 cm^{-1} auch die Keto-Carbonylbande (die bei 37 durch H-Brückenbildung zu tieferer Wellenzahl verschoben ist) bei 1685 cm^{-1} zu sehen.

Das NMR-Spektrum (Abb.10) von 43 läßt sich gut mit dem von 37 vergleichen: Neben den Aromatenprotonen bei 6,7-7,8 ppm (14H,m) erscheint ein Triplett bei 6,5 ppm ($J=7\text{Hz}$) für das Methinproton und ein Dublett bei 3,8 ppm ($J=7\text{Hz}$) für die CH_2 -Gruppe. Das Singulett der Acetylgruppe tritt bei 2,3 ppm auf.

Die Spektraldaten der Phenylester 38, 42a, 42b und 43 sind zum Vergleich in Tabelle 3 zusammengestellt.

Verb.	IR (KBr) cm ⁻¹	NMR (CDCl ₃) δ-Werte, ppm
	ArO-CO-CH ₃ —	Ar-O-CO-CH ₃ —
<u>38</u>	1755	2,1
<u>42a</u>	1765	2,25
<u>42b</u>	1770	2,15
<u>43</u>	1765	2,25

Tab.3: Spektraldaten von 38, 42a,
42b und 43

Im Gegensatz zu 9a ließ sich das Triphenyläthenyl-Derivat 4 in keiner Weise mit monofunktionellen Aminen umsetzen.

Pyrone und Chromone können wie β-Dicarbonylverbindungen mit bifunktionellen Aminen Heterocyclen bilden (63-67).

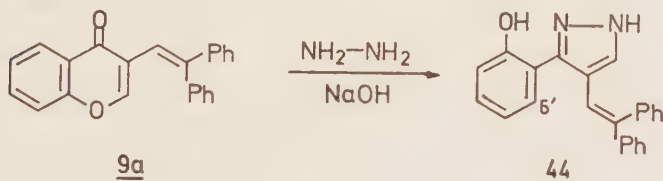
Da die Äthylenverbindung 9a mit einfachen Aminen reagiert hatte, sollten nun Umsetzungen mit bifunktionellen Aminen untersucht werden.

Beim Erhitzen einer äthanolischen Lösung von 9a mit Hydrazinhydrat oder Phenylhydrazin konnte ich zunächst keinerlei Reaktion beobachten. Erst nach Zusatz von Natronlauge zum

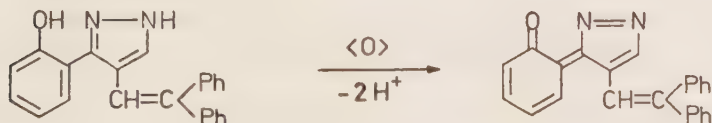
Reaktionsgemisch gelang es mir, mit verschiedenen Aminen Reaktionsprodukte zu isolieren; als Nebenprodukt trat dabei jedoch immer das Hydrolyseprodukt 37 auf, das sich nur schwer abtrennen ließ.

Hydrazinhydrat

Für die nach der Reaktion mit Hydrazinhydrat isolierte, farblose Substanz ließ sich eine Summenformel aufstellen, die zur Formel 44 paßt. Die Substanz färbte sich beim Stehen an der Luft - im getrockneten Zustand langsam, in gelöster Form rasch - violett⁺⁾ .



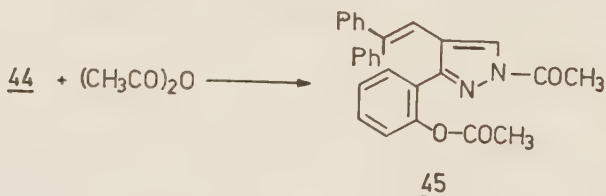
⁺⁾ In der Literatur sind Farbreaktionen von Pyrazol-Derivaten durch Redox-Prozesse beschrieben ⁽⁶⁸⁾. Im vorliegenden Fall wäre folgende Oxidation denkbar:



Eine äthanolische Lösung von 44 wurde nach FeCl_3 -Zusatz grün.

Im IR-Spektrum treten zwei Aminbanden (3400 und 3300 cm^{-1}) auf, bedingt durch die intermolekulare Chelatisierung ⁶⁹⁾. Das NMR-Spektrum läßt im Aromatenmultiplett ($6,7$ - $7,7\text{ ppm}$, 15H) ein Doppeldublett bei $7,7\text{ ppm}$ für das $6'$ -Proton des Phenylringes erkennen. Das Methinproton der Pyrazol-Seitenkette kann dem Singulett bei $6,4\text{ ppm}$ zugeordnet werden. Die NH - und OH -Protonen treten als ein breites Signal bei $9,5$ - $10,6\text{ ppm}$ (D_2O -Aust.) auf.

Zum Nachweis dieser beiden funktionellen Gruppen wurde 44 mit Acetanhydrid behandelt. Dabei entstand ein Diacetylderivat, das sich auf Grund der Analysen- und Spektraldaten als 45 erwies.



Im IR-Spektrum (Abb.11) tritt für die Amidgruppe eine Bande bei 1740 cm^{-1} auf ⁺⁾ , die Phenylesterbande erscheint bei 1770 cm^{-1} .

Im NMR-Spektrum von 45 (Abb.12) sind zwei unterschiedliche Acetylgruppen bei $2,5$ (Amid) und $2,15\text{ ppm}$ (Ester) erkennbar.

⁺⁾ In der Literatur sind IR-Acylpyrazol-Amidbanden bei $1725 - 1760\text{ cm}^{-1}$ beschrieben ⁷⁰⁾.

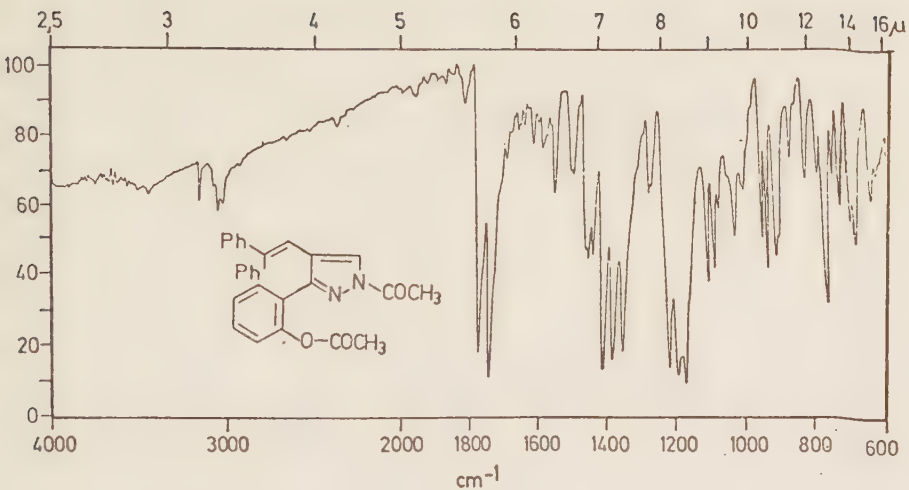


Abb.11: IR-Spektrum von 45 in KBr

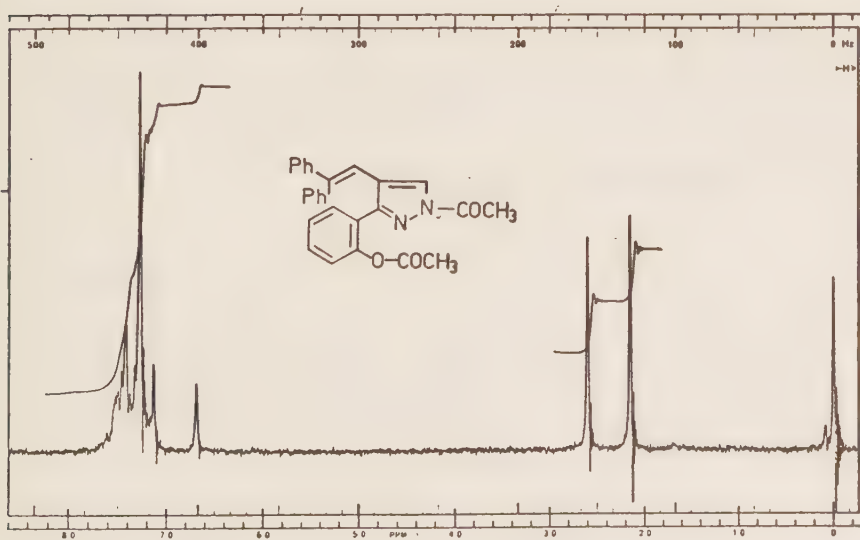
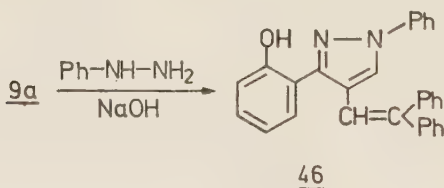


Abb.12: NMR-Spektrum von 45 in CDCl_3

Phenylhydrazin

Nach der Umsetzung von 9a mit Phenylhydrazin gelang es mir, in geringer Menge ein Phenylpyrazol-Derivat 46 zu isolieren ⁷¹⁾.



Das NMR-Spektrum von 46 (Abb.13) zeigt neben dem Aromatenmultipllett bei 6,6-7,8 ppm für das 6'-H ein Doppeldublett bei 8,0 ($J=2/8\text{Hz}$). Diese auffallende Tieffeldverschiebung wird durch den Pyrazolring ^{+) hervorgerufen. Das phenolische-OH tritt bei 10,5 ppm (D_2O -Aust.) auf.}

^{+) Ein arylsubstituierter Pyrazolring kann die Entschirmung eines Protons in ortho-Stellung des Phenylrestes bewirken, wenn beide Ringe in einer Ebene liegen ^{72-74,56)}.}

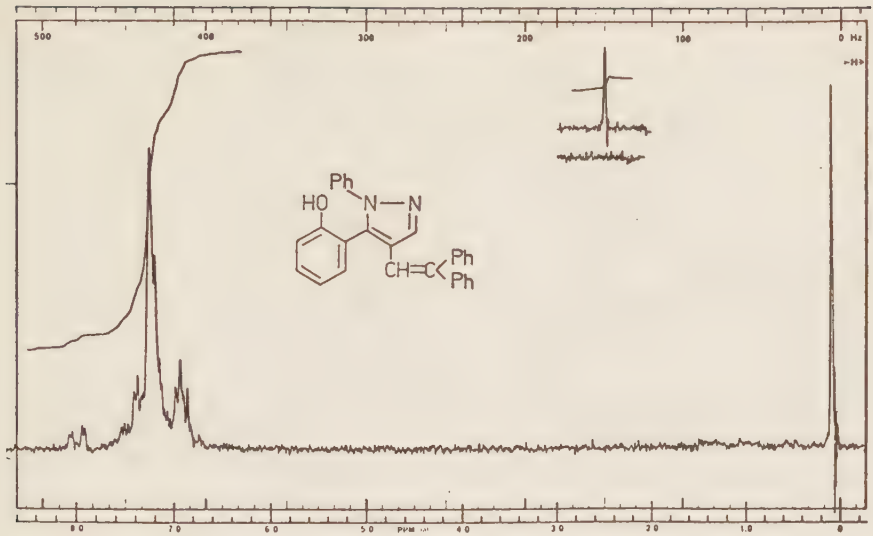
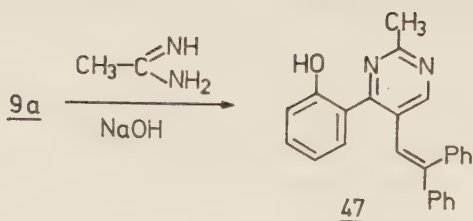


Abb.13: NMR-Spektrum von 46 in Benzol-d₆

Nachdem die Reaktionen von 9a mit Hydrazin-Derivaten zu Pyrazolen geführt hatten, versuchte ich, durch Umsetzen mit Amidinen Pyrimidin-Derivate zu synthetisieren.

Acetamidin

9a reagierte unter Basenkatalyse mit Acetamidin wie erwartet zum Pyrimidinderivat 47.



Das Kernresonanzspektrum (Abb.14) zeigt bei 2,7 ppm ein Singulett für die Methylgruppe am Pyrimidinring. Neben dem Multiplett von 14 aromatischen Protonen bei 6,6–7,6 ppm tritt ein Doppeldublett (8,1 ppm) für das 6'-Proton und bei 8,25 ppm ein Singulett für das Pyrimidinproton ⁷⁴⁾ auf. Das phenolische OH wird durch ein breites Signal bei 11,4 ppm (D₂O-Aust.) wiedergegeben.

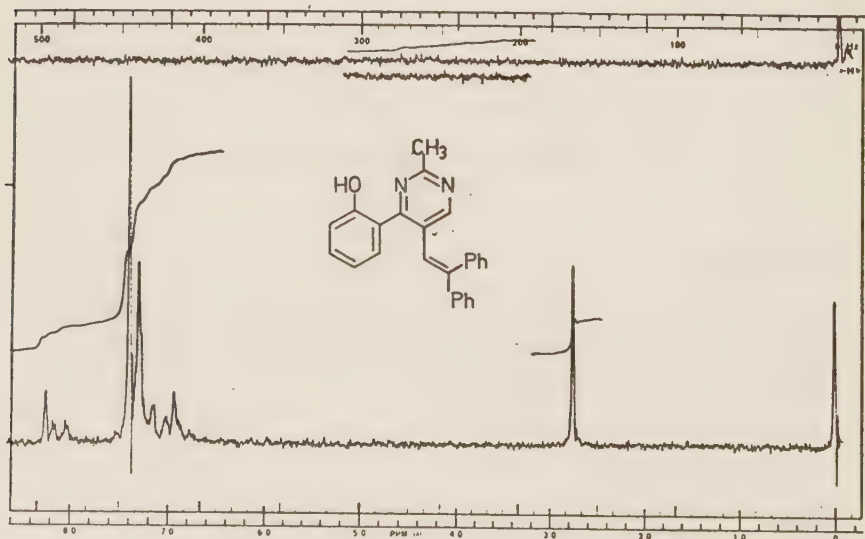
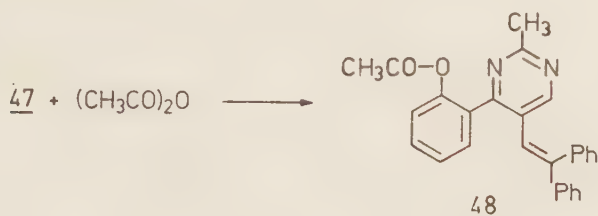


Abb.14: NMR-Spektrum von 47 in CDCl₃

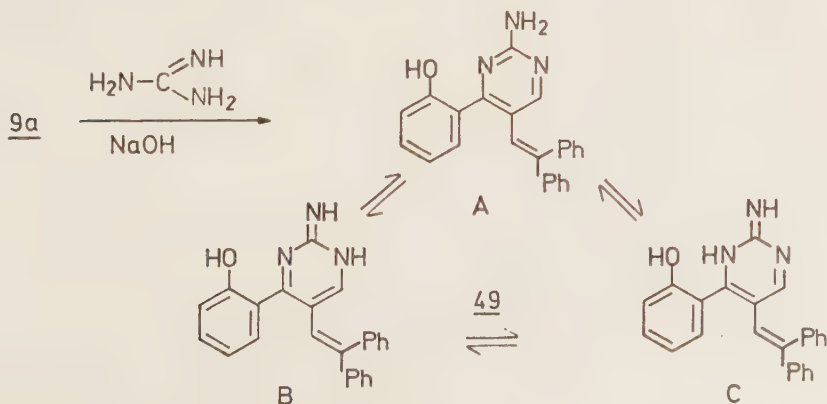
Auch hier ließ sich die Phenolstruktur durch Acylierung zum Phenylester 48 nachweisen.



Im IR-Spektrum von 48 tritt die Esterbande bei 1750 cm^{-1} auf, und im NMR-Spektrum erscheint die Acetylgruppe bei 2,15 ppm als Singulett.

Guanidin

Bei der Umsetzung von 9a mit Guanidin entstand neben vielen anderen Reaktionsprodukten ein isolierbares Aminopyrimidin-Derivat, das seinem IR-Spektrum zufolge (Abb.15) - Banden bei 3380 und 3330 cm^{-1} (NH_2) und 1670 (NH) - nach 49A zu formulieren ist ⁷⁵⁾.



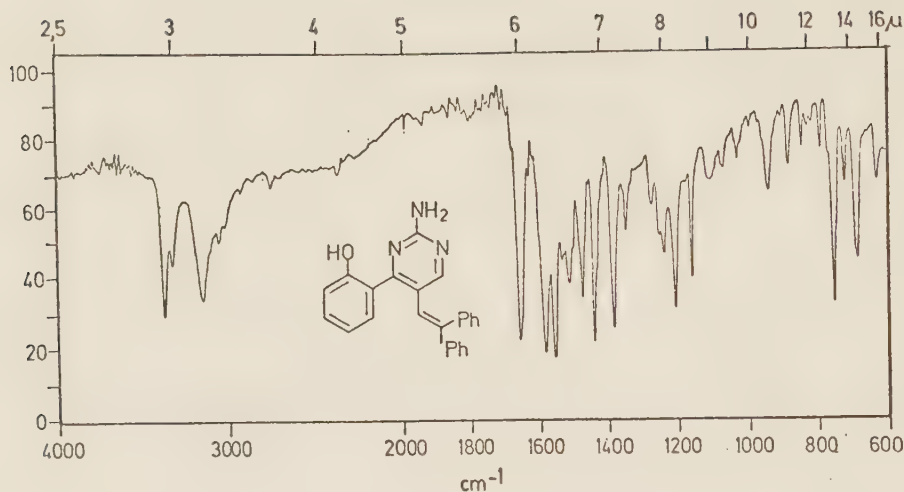
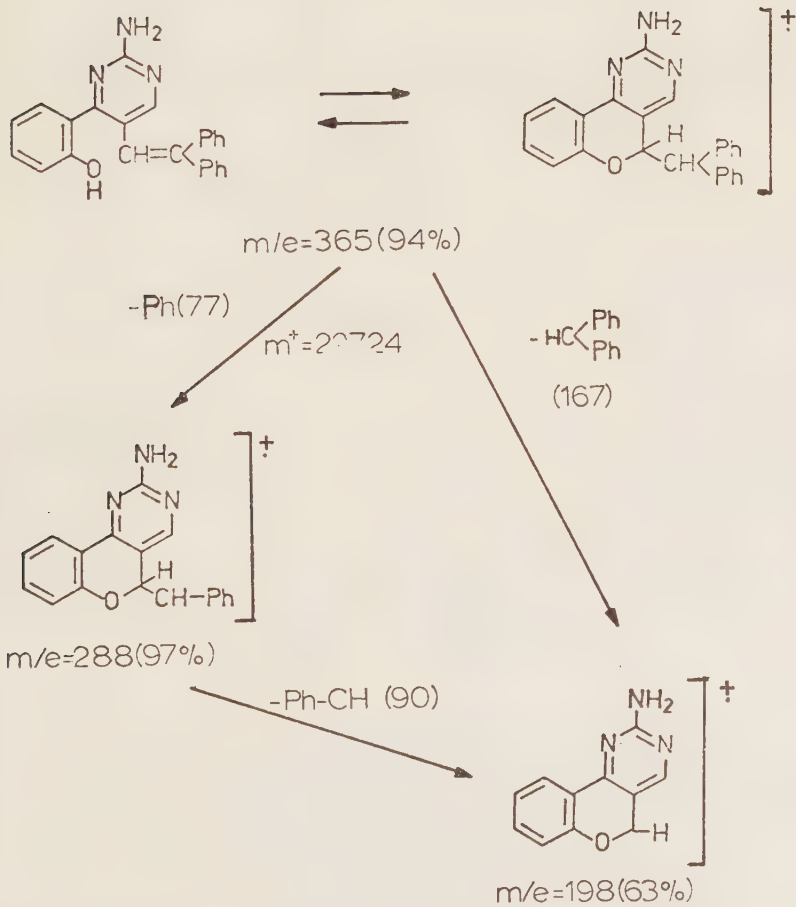


Abb.15: IR-Spektrum von 49 in KBr

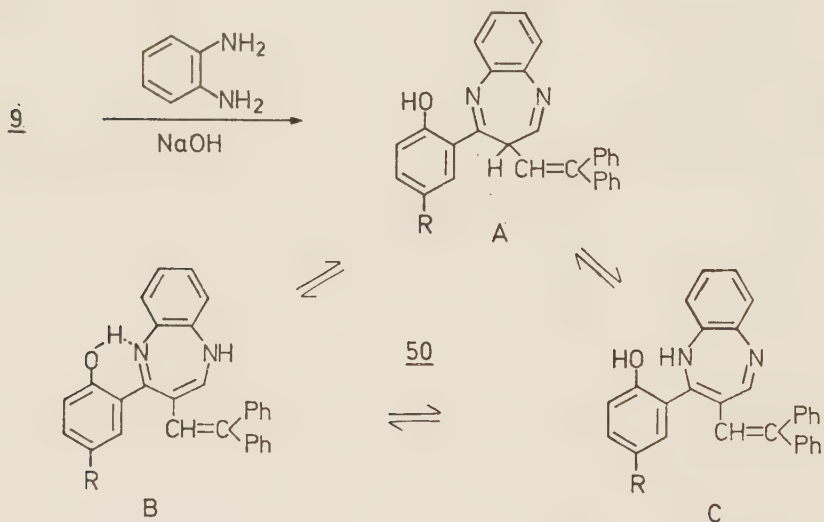
Auch das NMR-Spektrum steht mit der Aminoform in Einklang. Das NH_2 -Signal wird vom Aromatenmultiplett überlagert (6,6-7,7 ppm), da die Protonenzahl nach D_2O -Zugabe abnimmt. Unter dieser Signalgruppe ist auch ein Singulett bei 7,7 ppm für das Pyrimidinproton ⁷⁶⁾ erkennbar. Die phenolische OH-Gruppe tritt bei 11,3 ppm als scharfes Singulett (D_2O -Aust.) auf.

Das Massenspektrum von 49A lässt sich in folgender Weise erklären:



o-Phenylendiamin

Wie bei den Reaktionen mit Hydrazinen und Amidinen sollte sich 9a mit o-Phenylendiamin zu einem Heterocyclus, hier zum Benzodiazepin-Derivat 50a, umsetzen lassen.



50a : R = H

50b : R = CH₃

Für das gelbgefärbte Reaktionsprodukt ließ sich die Summenformel C₂₉H₂₂N₂O aufstellen; dies paßt zu einem Benzodiazepin-Derivat 50a - ebenso die Rotfärbung der Substanz beim Versetzen mit Perchlorsäure oder Schwefelsäure.

Da im NMR-Spektrum (Abb.16) ein Signal für das Proton in 3-Stellung des Benzodiazepinrings fehlt, ist die Substanz

nach B oder C zu formulieren. Für eine dieser Formeln spricht außerdem, daß im Spektrum von 50a unter dem Aromatenmulti-
plett (6,75-8,2 ppm, 21H) ein mit D₂O austauschbares Proton
zu beobachten ist, das einem NH zugeordnet werden kann; das
phenolische OH erscheint bei 11,9 ppm als scharfes Singulett.

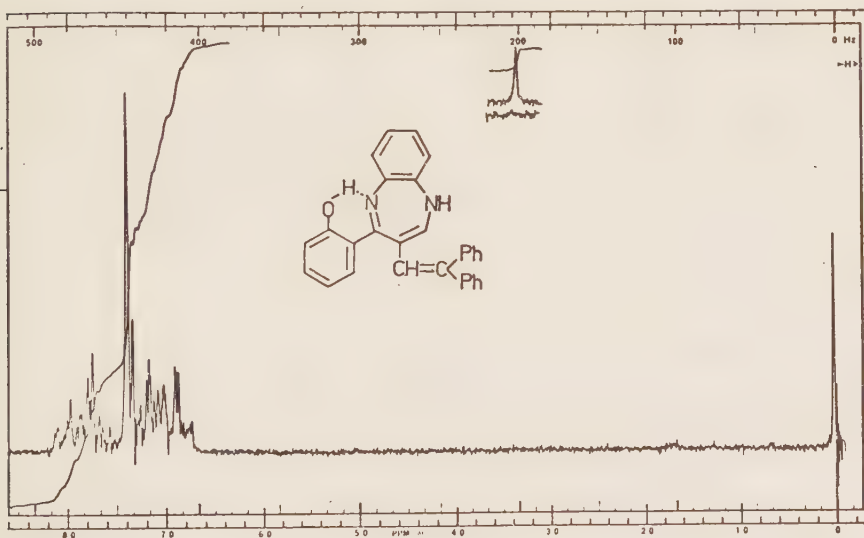


Abb.16: NMR-Spektrum von 50a in CDCl₃

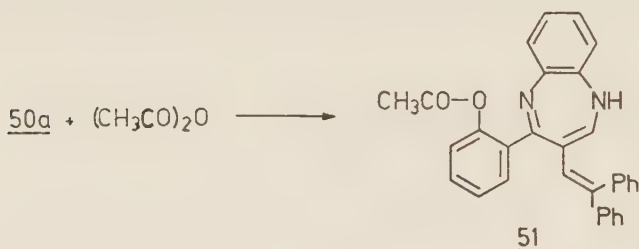
Für B lassen sich zwei Argumente anführen: Zum einen er-
scheint unter dem Aromatenmulti-plett bei 8,05 ppm ein Doppel-
dublett für das 6'-Proton, zum anderen könnte B durch eine
Wasserstoffbrückenbildung stabilisiert werden.

Im allgemeinen liegen 1,5-Benzodiazepine wegen der Konjuga-
tion der C=N-Doppelbindung mit dem Benzolring in der 3H-Form

vor ⁷⁷⁾. In 50a kann man jedoch durch Konjugation mit dem Diphenylvinyl-Substituenten in 3-Stellung eine Stabilisierung der NH-Form annehmen.

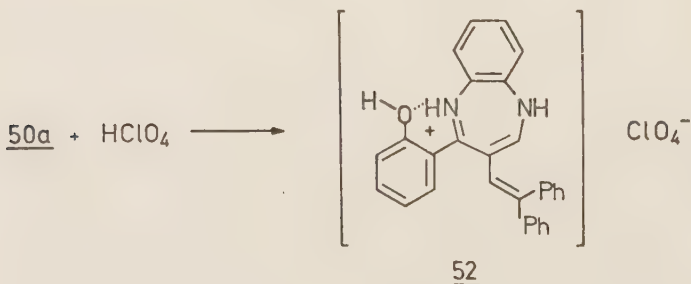
Das analoge Benzodiazepinderivat 50b wurde durch Reaktion von 9b mit o-Phenylendiamin erhalten.

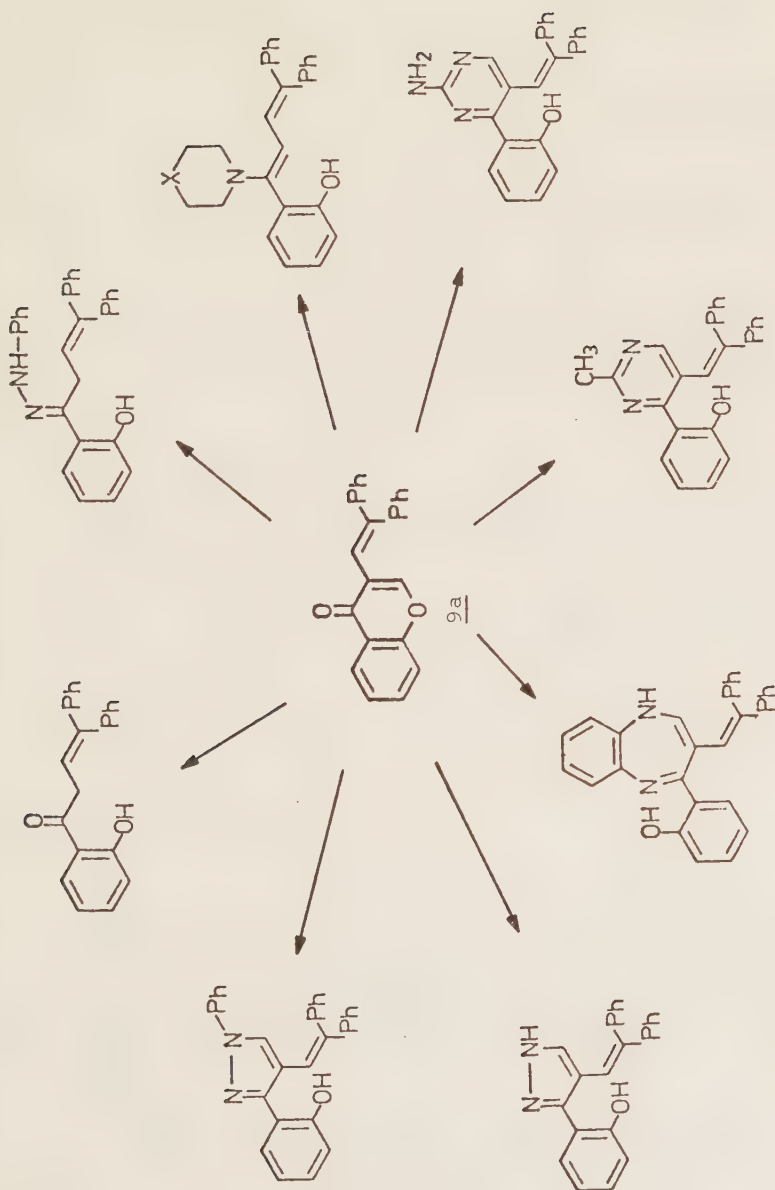
50a ließ sich mit Acetanhydrid zum Phenylester 51 acetylieren.



Die Acetylgruppe war im IR-Spektrum bei 1760 cm^{-1} und im NMR-Spektrum bei 2,0 ppm zu erkennen.

Nach dem Umsetzen von 50a mit Perchlorsäure ließ sich das braunrote Perchlorat 52 isolieren.





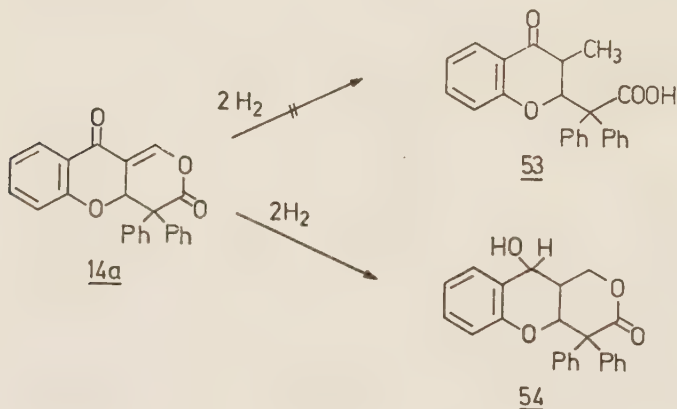
Reaktionen von **9a**

3.2. Reaktionen des Lactons

3.2.1. Hydrierung

Zunächst versuchte ich, die Doppelbindung im Lactonring von 14a durch katalytische Hydrierung nachzuweisen.

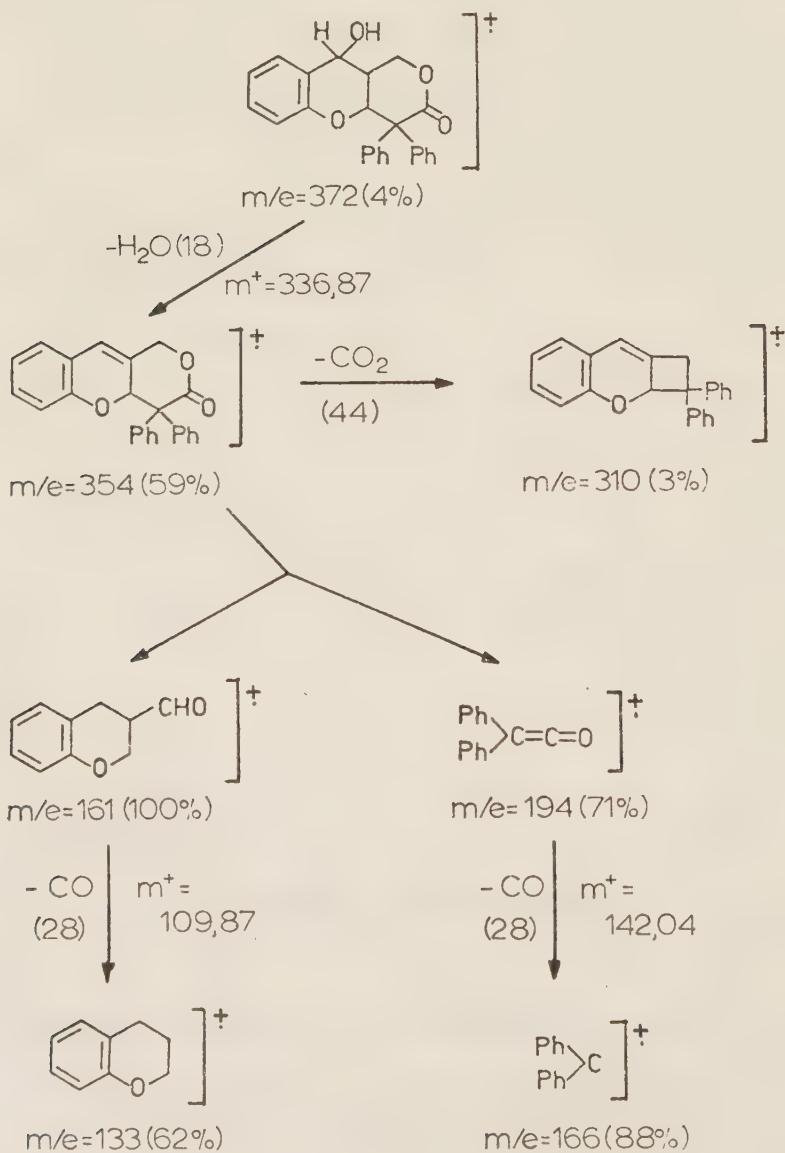
Die Hydrierung mit Palladium (Pd/C) als Katalysator führte zu einer Substanz, die dem Massenspektrum zufolge 4 Äquivalente Wasserstoff aufgenommen hatte.



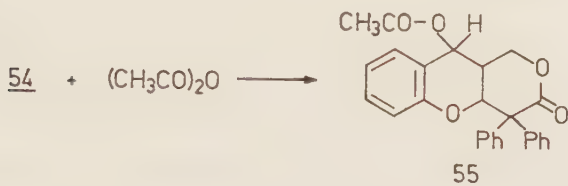
Durch Hydrogenolyse des Lactonrings könnte 53 entstanden sein; Spaltungen dieser Art sind beschrieben worden ^{78,79)}. Da aber im NMR-Spektrum des Umsetzungsproduktes ein Signal für eine Methylgruppe fehlt, erscheint die Bildung von 53 unwahrscheinlich.

In der Literatur sind aber auch Hydrierungen von Lacton-Doppelbindungen unter Bildung gesättigter Lactone beschrieben ⁷⁸⁻⁸⁰⁾. Demnach könnte auch 54 entstanden sein. Diese

Das Zerfallschema im Massenspektrum bestätigt ebenfalls die Struktur von 54:



54 reagiert mit Acetanhydrid zum Ester 55.



Das IR-Spektrum von 55 zeigt eine breite Carbonylbande bei 1740 cm^{-1} .

Im NMR-Spektrum erscheint die Acetylgruppe als scharfes Singulett bei 2,2 ppm (3H) neben dem Einprotonen-Multiplett bei 3,05 ppm (10a-H); das Doppeldublett bei 4,5 ppm ($J=2/7\text{Hz}$) ist den Protonen in 1-Stellung zuzuordnen, die Dubletts bei 6,0 ppm ($J=2\text{Hz}$) und 6,5 ppm ($J=7\text{Hz}$) den Protonen in 4a- und 10-Stellung; das Aromatenmultiplett liegt bei 6,8-8,1 ppm (14H).

Auch das Massenspektrum bestätigt die Struktur von 55. Es zeigt neben dem Molekülpeak ($M^+ = 414$) charakteristische Bruchstücke der MZ 354 ($M^+ - \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$), 310 und 161, die auch beim Zerfall von 54 auftreten.

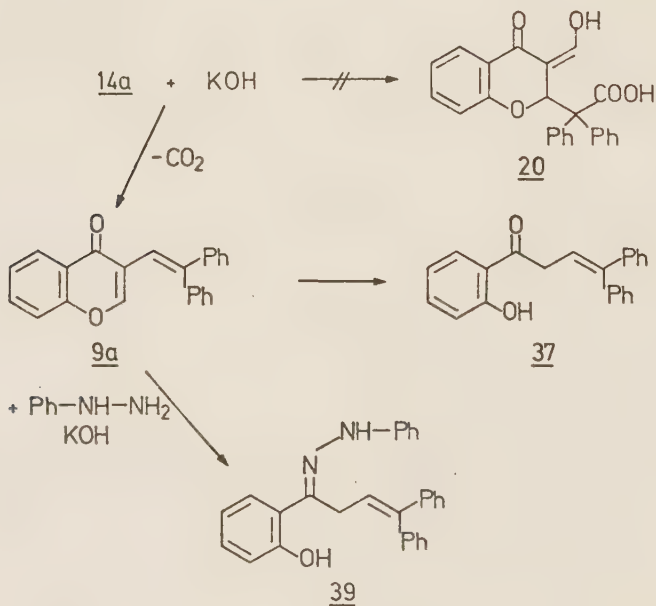
Im Gegensatz zu 14a war eine katalytische Hydrierung des δ -Lactons 3 (1-Phenyl-Derivat von 14a) auch bei erhöhter Temperatur nicht möglich.

3.2.2. Alkalische und saure Hydrolyse

Staudinger ³⁾ beschrieb, daß sich das δ -Lacton 7 mit äthanolischer Kalilauge verseifen ließ, gegenüber Säuren jedoch stabil war.

Auch 14a reagierte mit Kalilauge; ich erhielt nach dem Aufarbeiten als Reaktionsprodukt jedoch nicht die entsprechende Säure 20, sondern die schon beschriebene Verbindung 37, die durch Hydrolyse von 9a entstanden sein muß.

Die Reaktion von 14a mit alkalischer Phenylhydrazin-Lösung führte dann analog zur Substanz 39.

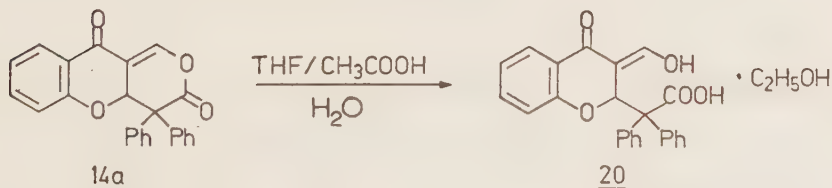


Beim Erhitzen von 14a mit DMSO und NaCl ⁴⁸⁾ erhielt ich ebenso wie beim Erwärmen von 14a in Pyridin nahezu quantitativ die Äthylenverbindung 9a.

Mit Kaliumcyanid konnte ich nicht - unter Lactonringsspaltung - das erwartete Nitril isolieren. Beim Aufarbeiten einer Schmelze von 14a mit Kaliumcyanid erhielt ich lediglich Diphenyl-essigsäure. Schließlich blieb auch die Umsetzung von 14a mit NaCN in DMSO erfolglos.

Da die alkalischen Hydrolysereaktionen nicht zu einem direkten Nachweis der Lactonstruktur führten, wollte ich nun. Lactonringsspaltungsreaktionen im sauren Milieu untersuchen. Weil bei der Reaktion von 18 mit Salzsäure 20 entstanden war, versuchte ich nun, das δ -Lacton im sauren Medium zu spalten.

Nach 12 stündigem Erhitzen von 14a in THF mit einer äquivalenten Menge Essigsäure erhielt ich in geringer Ausbeute die Säure 20, die wiederum (s.S.16) nur mit 1 Mol Kristallalkohol auskristallisierte.



Beim Versuch den Kristallalkohol durch Erhitzen zu entfernen, entstand Formylchromon (8a).



Im NMR-Spektrum von 20 erscheint neben dem Aromatenmulti-
plett (6,4-7,9 ppm, 15H) - unter dem sich die Signale für
das 2-H und das 5-H befinden - ein Singulett bei 8,3 ppm,
das dem Methinproton der Hydroxymethylen-Gruppe zugeordnet
werden kann ⁸¹⁾; bei 8,45-9,2 ppm liegt ein breites Signal
für die Carboxylgruppe (D₂O-Aust.). Der Kristallalkohol ist
durch die Signale bei 3,7 ppm (2H,q) und 1,2 ppm (3H,t) zu
erkennen.

Auch das IR-Spektrum paßt mit einer breiten Bandenserie bei
3500-2650 cm⁻¹ (für die Carboxylgruppe) zur Formel 20. Die
Chromanon-Carbonylbande ist vermutlich wegen Wasserstoff-
brückenbildung in die C=C-Region (bei 1600 cm⁻¹) ver-
schoben ⁷⁸⁾.

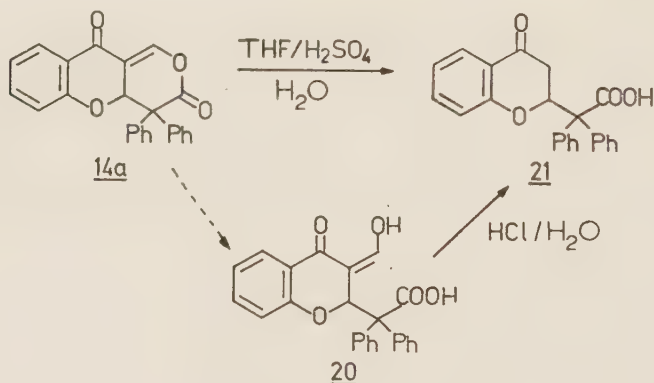
Da die Säure 20 mit FeCl₃-Lösung eine schwarzbraune Färbung
zeigt und im NMR-Spektrum ein Signal für ein Aldehydproton
fehlt, ist anzunehmen, daß die Substanz in der Enolform ^{82,83)}
vorliegt.

Mit Diäthylamin setzte sich 20 entgegen meiner Erwartung nicht
zum Enaminoketon 18 um. Ich konnte lediglich das Diäthyl-

Ich denke, daß man diese Reaktion durch eine Retro-Michael-Addition ⁸⁴⁾ erklären kann.

Beim Versuch, die Ausbeute an 20 durch mehrtägiges Erhitzen von 14a in Eisessig zu steigern, erhielt ich Diphenylelessigsäure und Formylchromon.

Die Reaktion von 14a mit starken Säuren - wie verdünnter Salz- oder Schwefelsäure - führte nicht zum Hydrolyseprodukt 20, sondern zum Diphenylelessigsäure-Derivat 21, das schon von 18 ausgehend gefunden worden war.



Es ist anzunehmen, daß 14a zunächst zu 20 hydrolysierte, und daß aus der β -Dicarbonylverbindung dann unter Bildung von 21 die Formylgruppe ⁺⁾ abgespalten wurde.

⁺⁾ Wegen der leichten Spaltbarkeit von β -Ketoaldehyden wurde die Formylgruppe als Schutzgruppe ⁸⁵⁾ eingeführt.

Dieser Reaktionsverlauf ist wahrscheinlich, da sich die Substanz 20 (aus 14a mit Essigsäure hergestellt, s.S.55) beim Erhitzen in Salzsäure in 21 überführen ließ.

Das IR-Spektrum von 21 zeigt bei $3600\text{--}2400\text{ cm}^{-1}$ eine breite und bei 1720 cm^{-1} eine scharfe Absorptionsbande (Carbonsäure), eine Chromanon-CO-Bande ist bei 1690 cm^{-1} zu beobachten.

Auch im NMR-Spektrum (Abb.18) erscheint ein Signal für die Carboxylgruppe (8,8 ppm, D_2O -Aust.). Aus dem Aromatenmultiplett (6,9–7,5 ppm, 13H) ragt das Doppeldublett bei 7,9 ppm für das Proton in 5-Stellung heraus. Die Protonen in 2- und 3-Stellung bei 5,85 bzw. 2,2–3,2 ppm sind nach einem ABX-Muster aufgespalten.

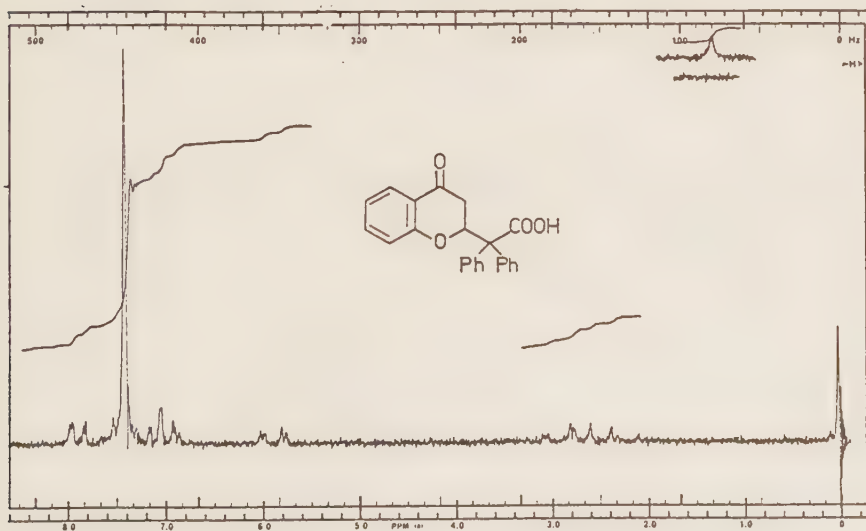
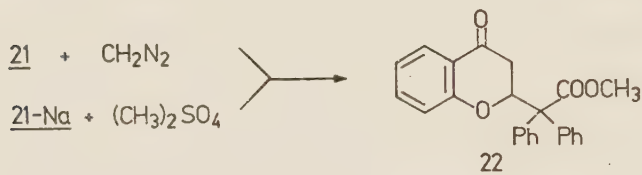
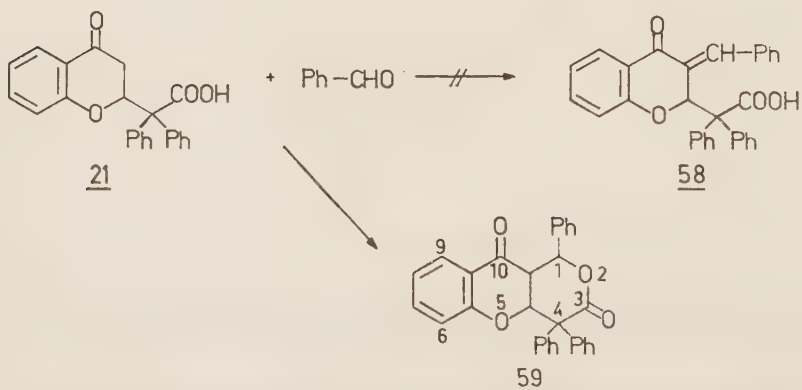


Abb.18: NMR-Spektrum von 21 in CDCl_3

Auch mit Hilfe chemischer Reaktionen ist 21 beweisbar. Ohne Schwierigkeiten ließ sich der Methylester 22 darstellen - sowohl beim Umsetzen der Säure mit Diazomethan als auch beim Behandeln des Na-Salzes von 21 mit Dimethylsulfat.



Die Umsetzung von 21 mit Benzaldehyd führte nicht wie sonst bei Chromanonen ^{86,87)} zum Benzylidenderivat 58, sondern es entstand das δ -Lacton 59.



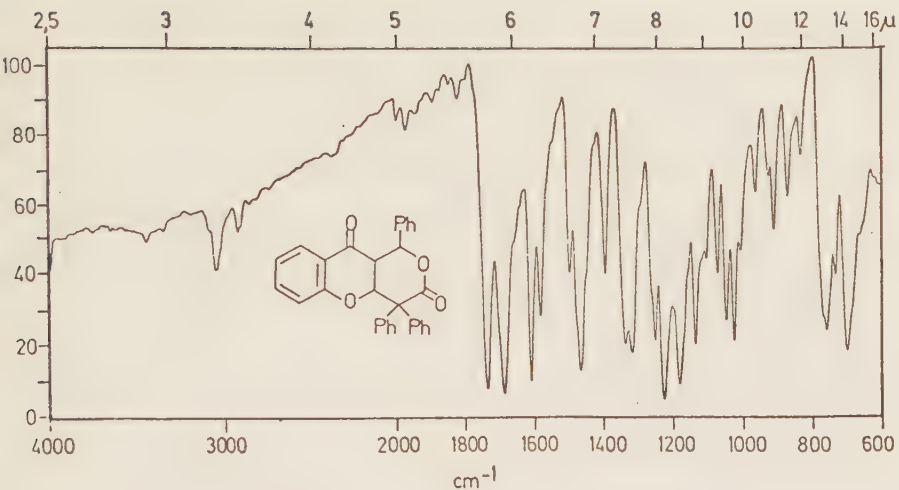


Abb.19: IR-Spektrum von 59 in KBr

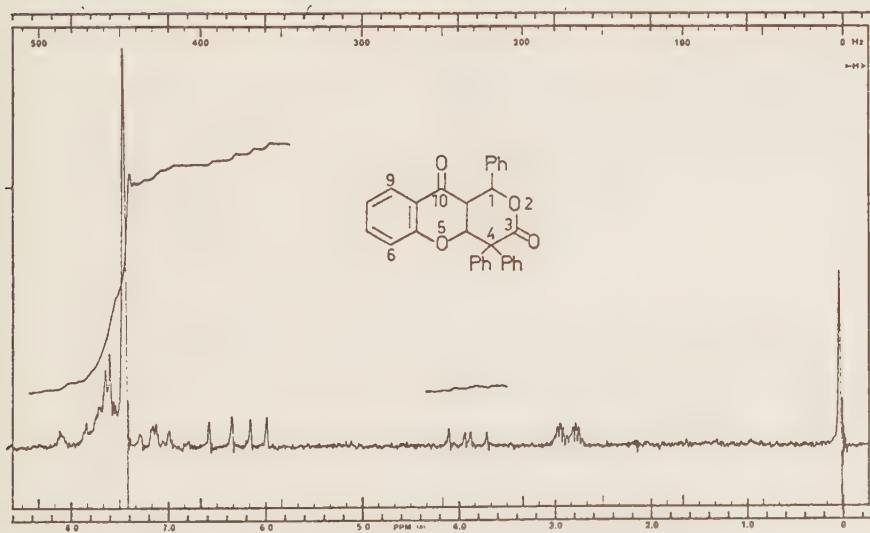
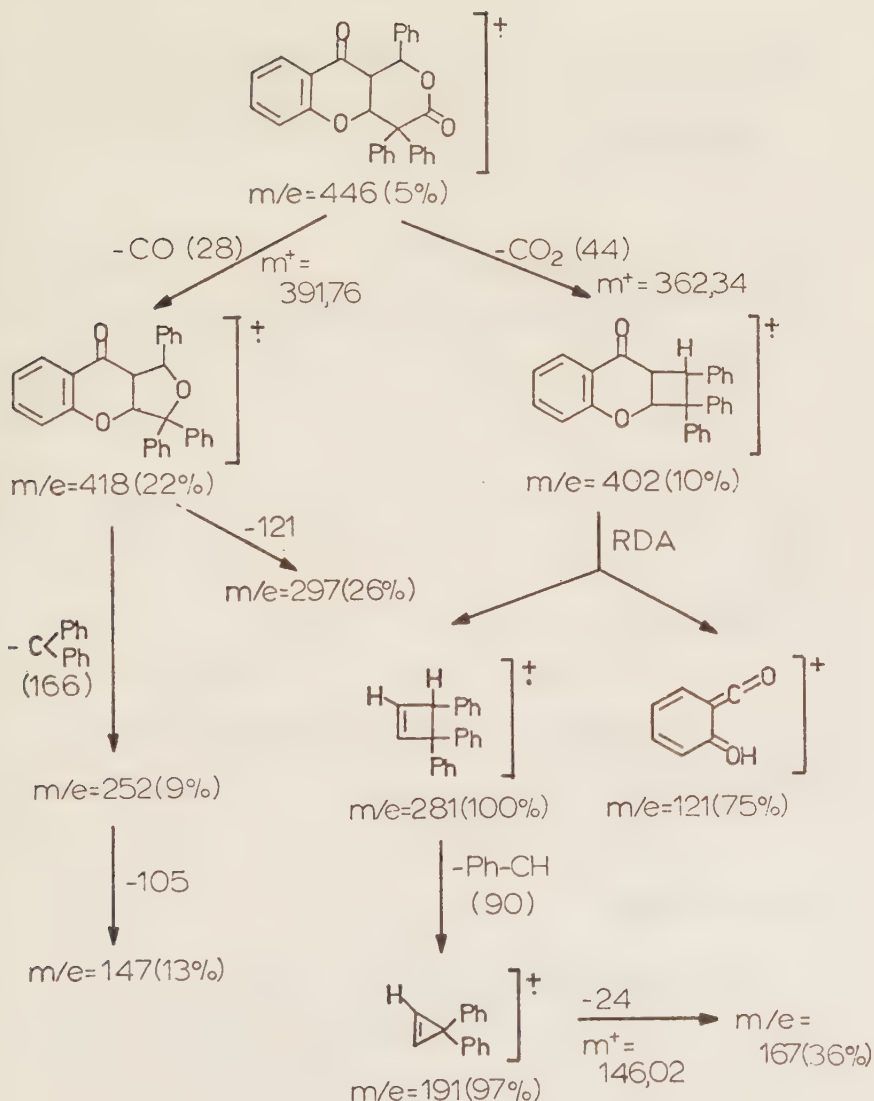


Abb.20: NMR-Spektrum von 59 in DMF-d₇

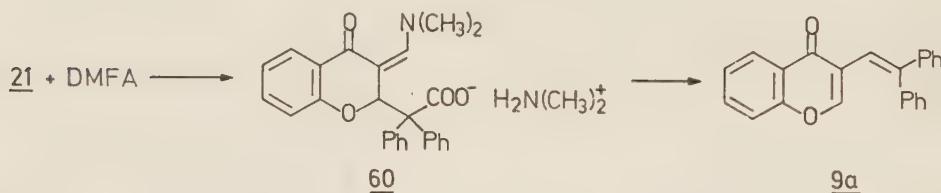
Im IR-Spektrum (Abb.19) treten bei 1735 cm^{-1} und 1685 cm^{-1} die Banden für den gesättigten Lactonring sowie die Chromanoncarbonylgruppe auf.

Auch das NMR-Spektrum (Abb.20) paßt zu Formel 59. Neben dem Aromatenmultiplett (6,8-8,2 ppm, 19H) erscheinen die Dubletts der Protonen in 4a- (6,1 ppm, $J=10\text{Hz}$) und 1-Stellung (6,45 ppm, $J=14\text{Hz}$) sowie das Doppeldublett für das 10a-Proton (3,9 ppm, $J=10/14\text{Hz}$).

Das Massenspektrum beweist durch sein Zerfallschema ebenfalls die Struktur von 59:



Auch mit Dimethylformamid-dimethylacetal (DMFA) reagierte 21 in der 3-Stellung. Durch Aufarbeiten des roten, schmierigen Reaktionsproduktes konnte ich 9a isolieren.

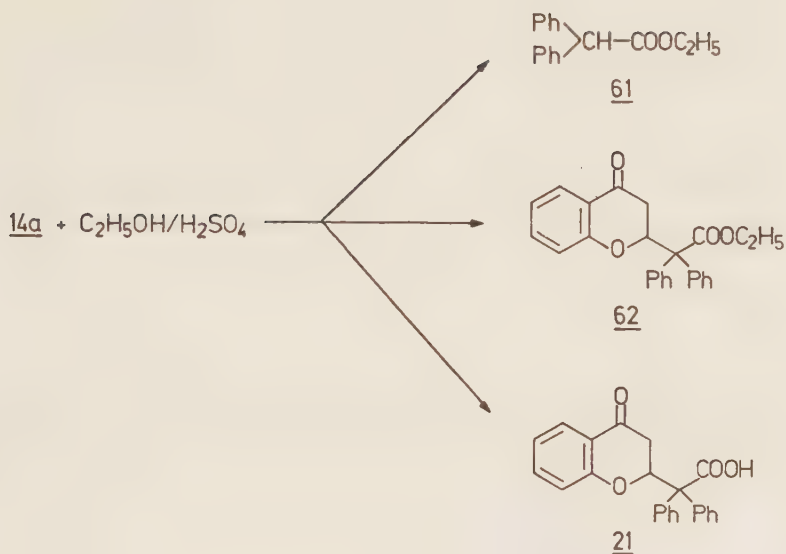


Wahrscheinlich entsteht bei dieser Reaktion das Zwischenprodukt 60 ⁸⁸⁾, das sich wie 18 beim Erhitzen in 9a umlagert.

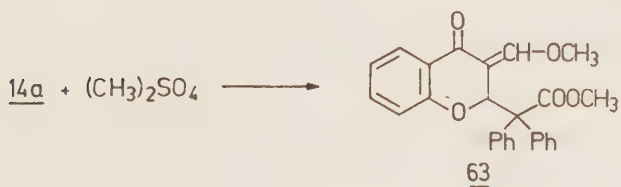
Die bisherigen Umsetzungen zeigten, daß 14a in saurem Milieu hydrolysierbar ist. Dagegen ließ sich das δ -Lacton 3 mit Säuren nicht umsetzen; das entspricht den Untersuchungen Staudingers am Lacton 7.

3.2.3. Alkoholyse

Die Alkoholyse von 14a mit Äthanol/Schwefelsäure führte nicht zu einem einheitlichen Reaktionsprodukt; es entstand ein Gemisch von 3 Komponenten - 20,61,62 -, die chromatographisch aufgetrennt und nachgewiesen wurden.

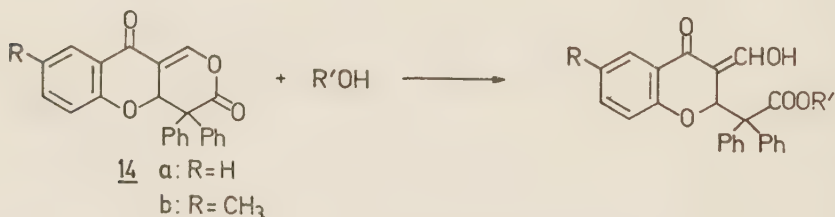


Mit Dimethylsulfat/Kaliumcarbonat in Aceton ließ sich 14a in geringer Ausbeute zum Ester 63 umsetzen; daneben entstand in größerer Menge Diphenylelessigsäuremethylester.



Im NMR-Spektrum von 63 erscheinen die O-CH₃-Signale bei 3,55 (Ester) und 3,9 ppm (Enoläther); das IR-Spektrum zeigt die Esterbande bei 1720 cm⁻¹ und die Chromanoncarbonylbande ⁸¹⁾ bei 1660 cm⁻¹.

Ein weiteres Alkoholyseprodukt erhielt ich, indem ich das durch Schmelzen von 8a bzw. b mit 2 hergestellte Produkt mit Methanol oder Äthanol 8 Tage lang bei Raumtemperatur stehen ließ.



	R	R'
<u>64</u>	H	CH ₃
<u>65a</u>	H	C ₂ H ₅
<u>65b</u>	CH ₃	C ₂ H ₅

Während sich der Methylester 64 nur in geringer Ausbeute isolieren ließ, verlief die Veresterung mit Äthanol zu 65a bzw. b glatt. Ein DC der Schmelze zeigte, daß überwiegend das δ -Lacton 14a bzw. b vorlag. Es war aber nicht möglich aus dem reinen Lacton (auch nach Chinolin-Zusatz) mit

Äthanol 65a bzw. b herzustellen. Nach einer Reaktionszeit von mehreren Wochen konnte ich wieder nur Formylchromon und Diphenylelessigsäure isolieren.

Die Ester 64, 65a und b geben mit FeCl_3 -Lösung eine schwarz-braune Färbung - wie die Säure 20.

Die Spektraldaten (Abb.21:NMR 65a), die in Tab.4 zusammengestellt sind, stimmen gut überein.

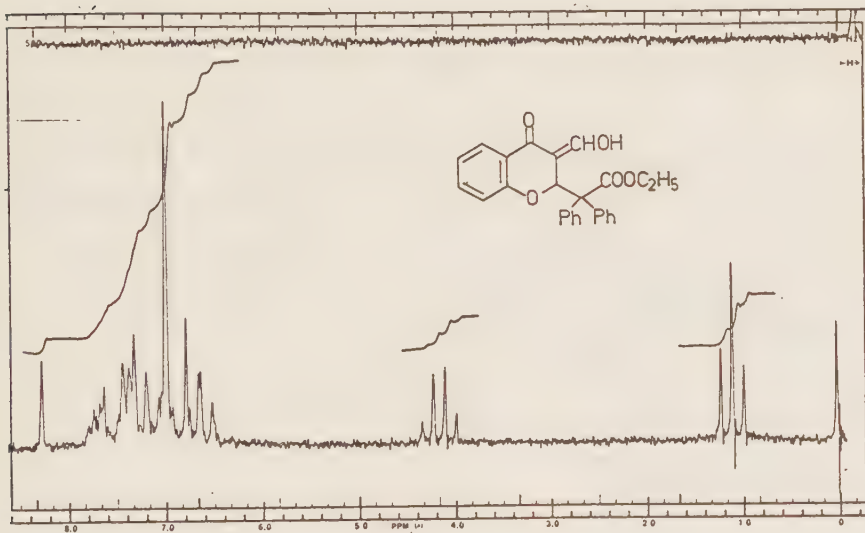


Abb.21: NMR-Spektrum von 65a in CDCl_3

Verb.	NMR (CDCl ₃) δ -Werte, ppm		IR (KBr) cm ⁻¹	
	=CH-OH	=CH-OH	Ester-CO	Chromanon-CO
<u>64</u>	8,2	14,5-15,5	1710	1630 Sch
<u>65a</u>	8,3	-	1715	1630 Sch
<u>65b</u>	8,2	14,4 breit	1715	1630 Sch

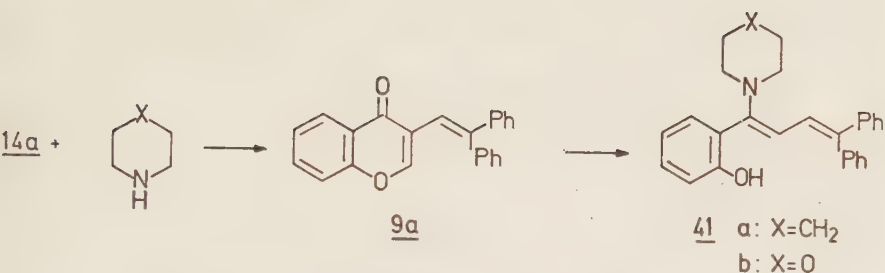
Tab.4: Spektraldaten von 64, 65a und 65b

Gegen Säuren waren die Ester 64, 65a und b stabil; die Hydrolyse mit Kalilauge führte, ebenso wie die Reaktion mit Diäthylamin, nur zur Abspaltung von Diphenylelessigsäure. Auch eine Alkylierung der enolischen OH-Gruppe gelang nicht; es entstanden nicht trennbare Produktgemische.

3.2.4. Aminolyse

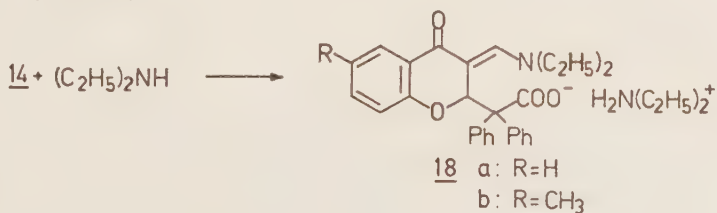
Beim Erhitzen von 14a mit tertiären Aminen und mit Diäthylamin entstand, wie beschrieben, 9a.

Die Umsetzungen von 14a mit Piperidin sowie Morpholin führten zur Substanz 41a bzw. b, die ich bereits bei Reaktionen der Äthylenverbindung 9a isoliert hatte.



Die aus Formylchromon (8a) bzw. 6-Methylformylchromon (8b) und DPK (2) bei 130° hergestellten und erkalteten Schmelzen wurden eine Woche bei Raumtemperatur mit Diäthylamin behandelt. Dabei entstanden als kristalline Produkte in guter Ausbeute die Diäthylammoniumsalze 18a und b.

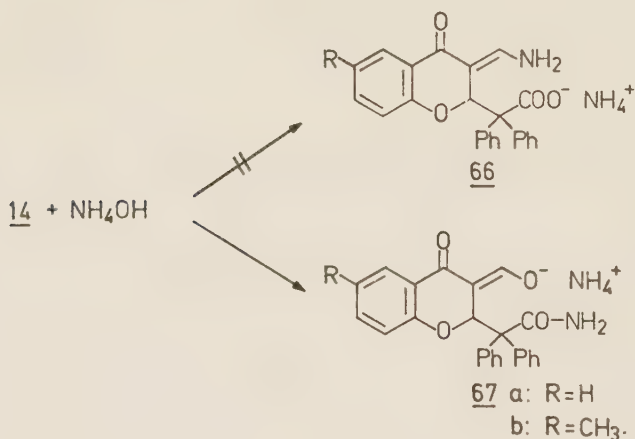
18a und b hatte ich bereits unter anderen Bedingungen erhalten (s.S.15).



Ammoniak

Beim Versetzen einer benzolischen Lösung von 14a bzw. b mit konzentrierter Ammoniaklösung schied sich aus dem Zweiphasen-System eine voluminöse Substanz ab, die der Summen-

formel entsprechend in Analogie zu 18a bzw. b als Carbon-säure-Salz 66 (a/b) oder als Ammoniumsalz der vinylogenen Carbonsäure 67 (a/b) zu formulieren ist.



Während das Massenspektrum von 18a, das mit 66a vergleichbar wäre, als größte Massenzahl 324 zeigt (ein Fragment mit der Molmasse von 9a), liegt im Spektrum der neuen Substanz der Peak mit der größten MZ bei 367 ($\text{M}^+ - \text{NH}_4\text{OH}$), ein Hinweis auf Formel 67a.

Im IR-Spektrum (Abb.22), das durch breite Absorptionsbanden bei $3300\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ die Salzstruktur anzeigt, tritt eine breite, im Spektrum von 18a nicht vorhandene Bande bei 1690 cm^{-1} auf, bedingt durch die Chromanon- und Amidcarbonylgruppen.

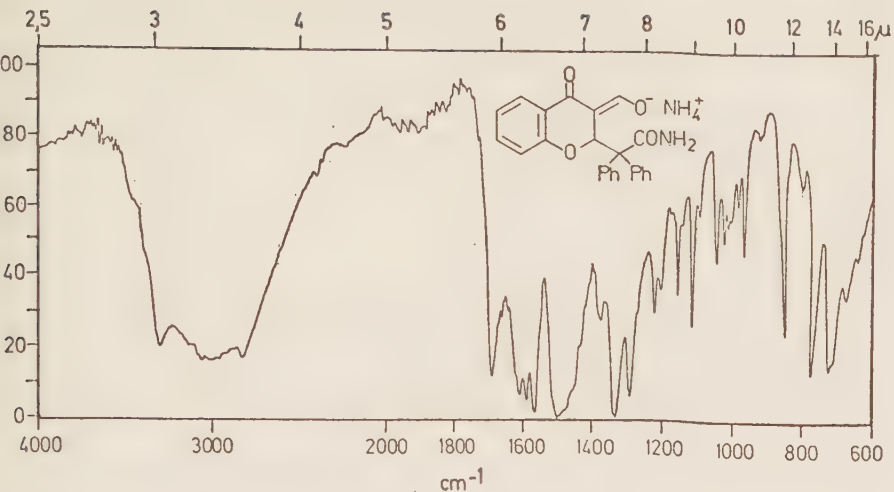
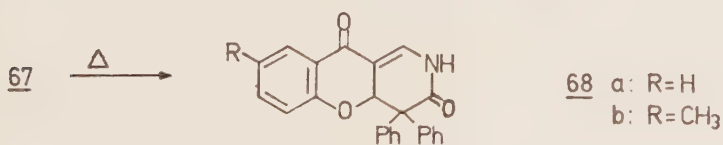


Abb.22: IR-Spektrum von 67a in KBr

Beim Erhitzen in Äthanol entstand nicht wie bei 18a die Äthylenverbindung 9a, sondern das Lactam 68a bzw. b ^{89,90}).



Auch nach dem Rühren einer Chloroformlösung von 67a, der Schwefelsäure zugesetzt war, erhielt ich das Lactam 68a, das außerdem neben Spuren seines N-Methylderivats bei der Umsetzung von 67a mit Dimethylsulfat entstand.

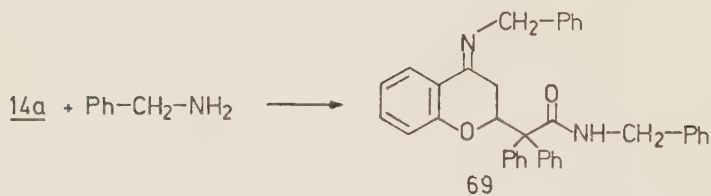
Diese Reaktionen sowie IR- und Massenspektren sprechen dafür, daß hier mit Ammoniak nicht wie bei 18a ein Carbonsäure-

Salz, sondern ein nach 67a zu formulierendes salzartiges Carbonsäureamid gebildet wurde.

Auf die Lactame 68a und b soll an anderer Stelle (s.S.77) näher eingegangen werden.

Benzylamin

Bei der Umsetzung von 14a mit Benzylamin erhielt ich das Säureamid-Derivat 69.



Das signalreiche NMR-Spektrum (Abb.23) zeigt ein Aromaten-multipllett bei 6,6-7,8 ppm (23H) und darin erkennbar ein Doppeldublett für das 5-H bei 8,2 ppm. Das Amid-NH erscheint als breites Signal bei 6,0 ppm (langsamer D_2O -Aust.). Die Protonen in 2- und 3-Stellung sind in ein ABX-Muster aufgespalten mit Signalen bei 5,4 sowie 2,1-3,5 ppm. Die CH_2 -Gruppe der Amidgruppierung ergibt ein Dublett bei 4,5 ppm, das vom Singulett der Methylengruppe der Azomethingruppierung bei 4,55 ppm überlagert wird.

Auch das IR-Spektrum (Abb.24) bestätigt die Struktur von 69 durch Banden bei 3330 (NH) und 1650 cm^{-1} (Amid).

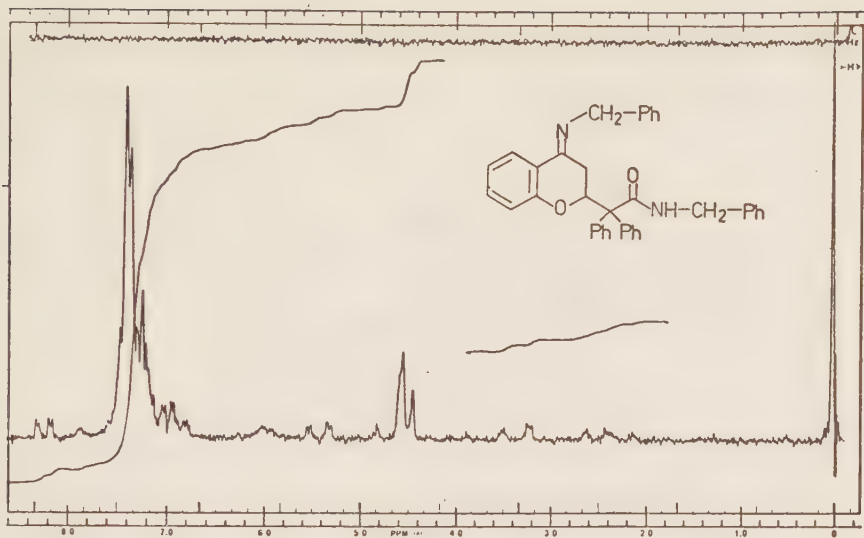


Abb.23: NMR-Spektrum von 69 in CDCl_3

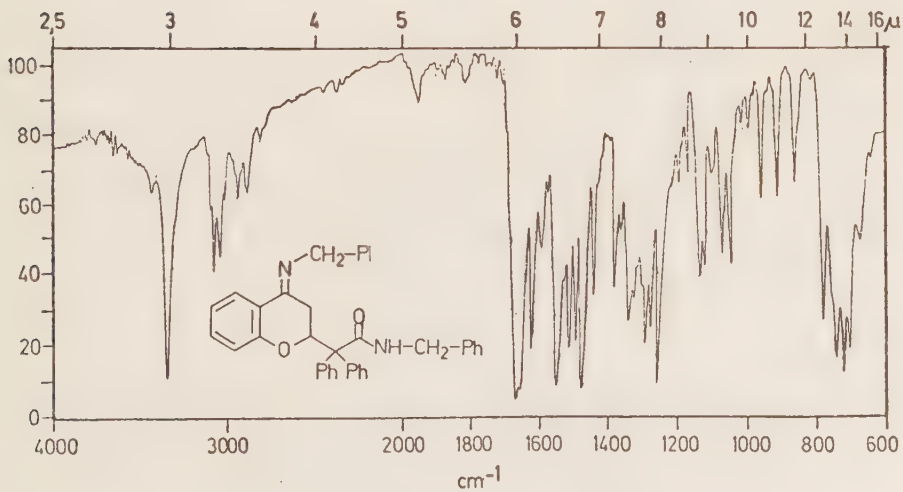
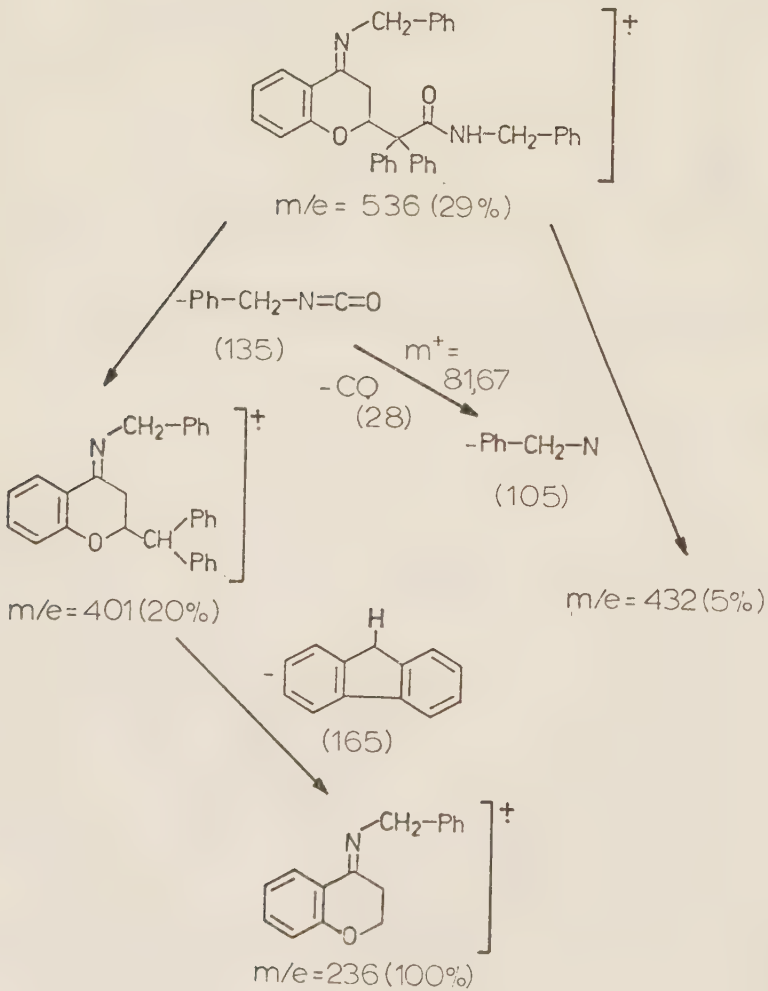
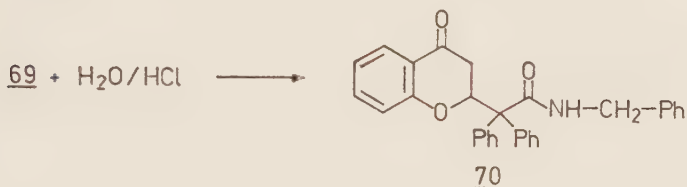


Abb.24: IR-Spektrum von 69 in KBr

Das Massenspektrum ließ sich ebenfalls mit der Struktur von 69 in Einklang bringen:



Durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure ließ sich das Azomethin 69 zu 70 hydrolysieren.

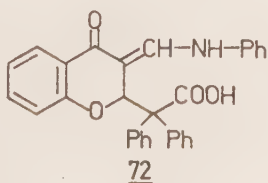
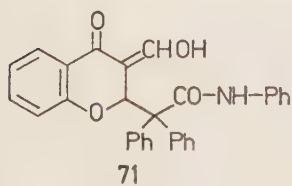


Das NMR-Spektrum von 70 zeigte wiederum neben dem Aromaten-multiplett (6,7-8,2 ppm) ein Doppeldublett für das 5-H bei 8,2 ppm sowie ein ABX-System für die Protonen in 2- und 3-Stellung (6,3 und 2,6-3,6 ppm); die NH-CH₂-Gruppe erscheint als Doppeldublett (J=2/6Hz) bei 4,7 ppm.

Anilin

Nach Umsetzung von 14a mit Anilin konnte ich zwei gelbe Substanzen Y und Z isolieren.

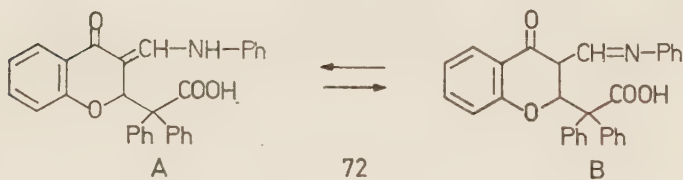
Z hatte nach Massenspektrum und Analyse die Summenformel C₃₀H₂₃NO₄; demnach kommen die Strukturen 71 und 72 in Betracht.



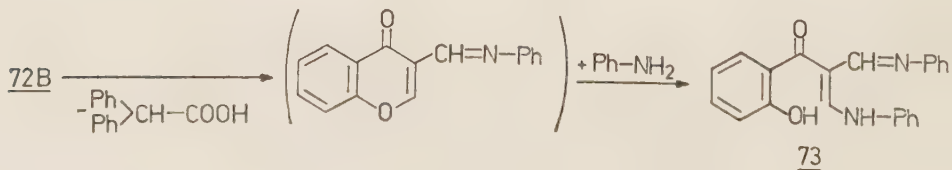
Das IR-Spektrum, das zwischen 3020 und 2600 cm^{-1} eine breite Bandenregion und bei 1725 cm^{-1} eine scharfe Bande - passend zu einer Carbonsäure - zeigt, läßt sich besser 72 zuordnen.

Auch die Abspaltung von CO_2 ($m/e = 44$) im Massenspektrometer unter Bildung eines Bruchstücks mit der MZ 417 paßt besser zur Formel 72, ebenso das NMR-Spektrum mit einem breiten Dublett bei $12,4\text{ ppm}$ (D_2O -Aust.) für ein NH-Proton.

Die Bildung von 72 stimmt überein mit den in der Literatur beschriebenen Umsetzungen von α -Pyronen mit Anilin ⁹¹⁾.



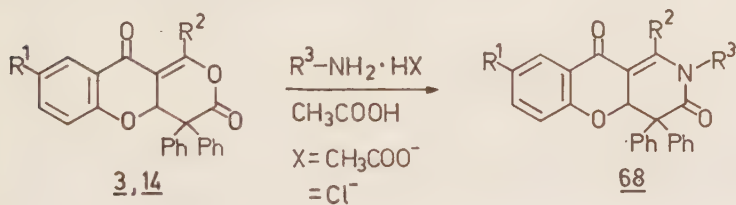
Für die Substanz 72 ließ sich die Summenformel $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$ aufstellen. Die Bildung dieser Verbindung ist aus 72B durch eine Retro-Michael-Addition ⁸⁴⁾ unter Abspaltung von Diphenyl-essigsäure und weiterer Reaktion mit Anilin zu 73 denkbar.



Tatsächlich ließ sich durch Mischschmelzpunkt, Spektral- und Analysendaten nachweisen, daß Y mit der von Haverland ³⁷⁾ auf anderem Wege hergestellten Verbindung 73 identisch ist.

Aminsalze

Beim Erhitzen der essigsaurigen Lösung der Lactone 14a, 14b und 3 mit Ammoniumacetat bzw. Methylaminhydrochlorid erhielt ich die Lactame 68a-e.



Verb.	R ¹	R ²	R ³
<u>68a</u>	H	H	H
<u>68b</u>	CH ₃	H	H
<u>68c</u>	H	H	CH ₃
<u>68d</u>	CH ₃	H	CH ₃
<u>68e</u>	H	Ph	H

Die Struktur konnte eindeutig durch die Spektren der Substanzen bewiesen werden (Tab.5). Als typische Beispiele

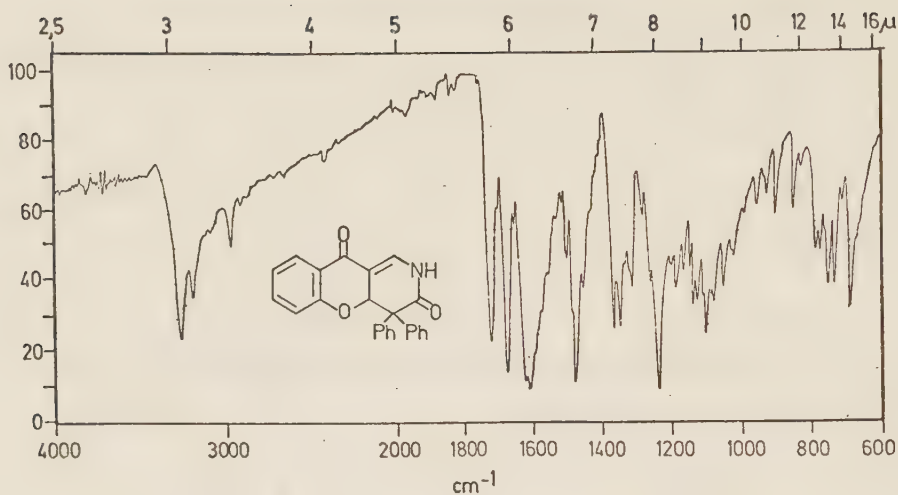


Abb.25: IR-Spektrum von 68a in KBr

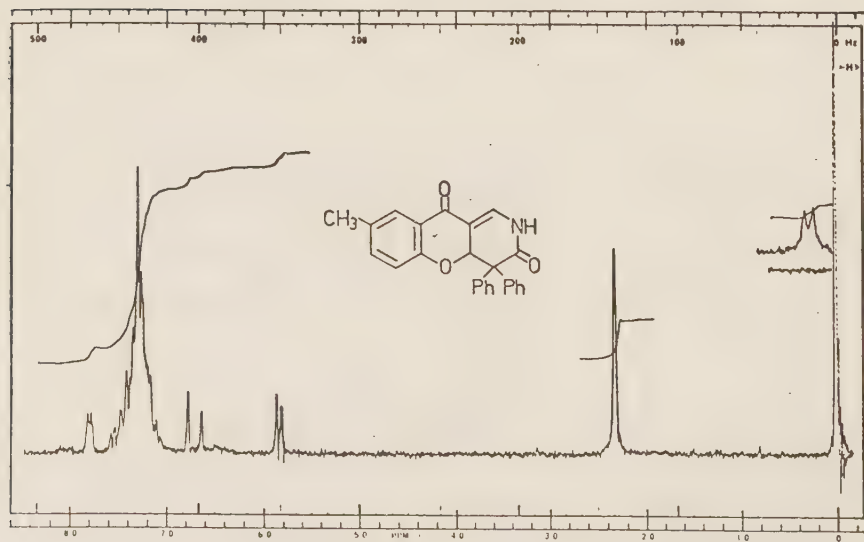


Abb.26: NMR-Spektrum von 68b in CDCl_3

sind das IR-Spektrum von 68a (Abb.25) und das NMR-Spektrum von 68b (Abb.26) abgebildet.

Verb.	IR (KBr) cm ⁻¹			NMR (CDCl ₃) δ-Werte, ppm	
	-NH-	-CO-N ₂	Chromanon- CO	2-H	J (Hz)
<u>68a</u>	3240 3160	1710	1660	5,95 d	3
<u>68b</u>	3220 3160	1720	1655	5,85 d	2
<u>68c</u>	-	1700	1670	5,95 d	3
<u>68d</u>	-	1700	1670	5,90 d	3
<u>68e</u>	3210 3110	1695	1665	6,50 s	-

Tab.5: Spektraldaten der Lactame 68a-e

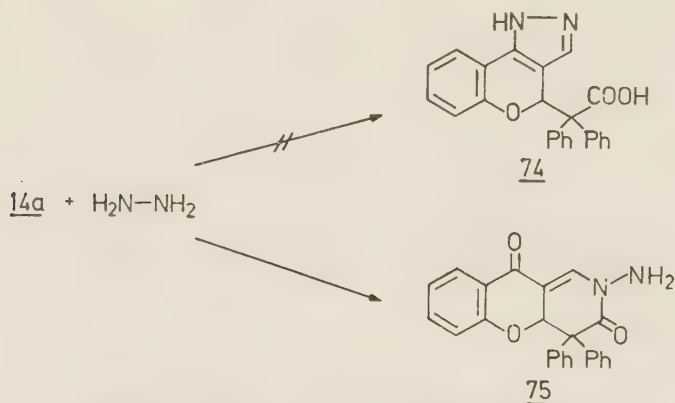
Im Gegensatz zu den beschriebenen Umsetzungen mit Aminsalzen reagierten Anilinhydrochlorid und Piperidinhydrochlorid mit 14a zu keinem einheitlichen Reaktionsprodukt.

Hydrazinhydrat

Beim Erhitzen einer essigsauren Lösung von 14a mit Hydrazinhydrat erhielt ich in geringer Ausbeute ein Reaktionsprodukt mit der Summenformel $C_{24}H_{18}N_2O_3$.

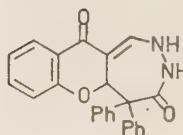
Demnach war ein Pyrazol 74 oder ein Lactam 75 zu formulieren +).

Von Lactonen ist bekannt, daß sie auch mit bifunktionellen Aminen zu Lactamen reagieren können ⁹²⁻⁹⁴).



Das IR-Spektrum mit Banden bei 3320 cm^{-1} (NH), 1630 cm^{-1} (NH, C=C) sowie 1700 und 1650 cm^{-1} (C=O) paßt - nach einem Vergleich mit den Spektren der Lactame 68a-e - gut zur Formel 75.

+) Außerdem ist noch die Bildung eines Diazepinons denk-



bar. Diese Formel ist jedoch durch das NMR-Spektrum (Signal bei 5,75 ppm) auszuschließen.

Auch das NMR-Spektrum (Abb.27) stimmt besser mit der Lactam-formel überein. Neben dem Aromatenmultiplett (6,8-7,6 ppm) erscheint das Doppeldublett für das 9-H bei 7,9 ppm; außerdem ist ein Dublett für das Proton in 4a-Stellung bei 6,4 ppm ($J=3\text{Hz}$) und ein Signal bei 5,75 ppm für die NH_2 -Gruppe (2H,s, D_2O -Aust.) zu erkennen.

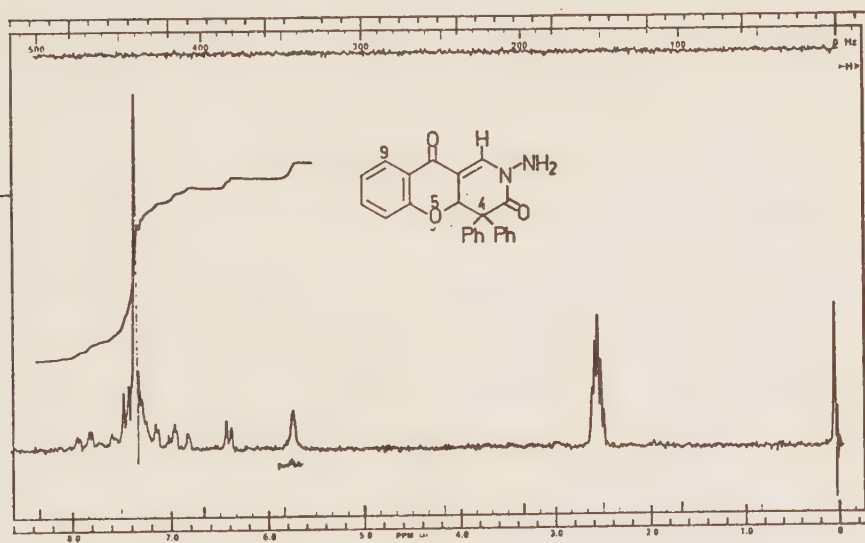


Abb.27: NMR-Spektrum von 75 in DMSO-d_6

Die Strukturähnlichkeit der Lactame 68a-e und der Verbindung 75 wird durch die UV-Spektren deutlich (Abb.28), deren Daten in Tab.6 zusammengestellt sind ⁺⁾ .

⁺⁾ Bei Verbindungen der Struktur 74, die später noch beschrieben werden, fehlt im UV-Spektrum das Maximum bei 360 nm.

Verb.	$\lambda_{\max}$ nm (log ϵ)
<u>68a</u>	219 (4,25) 266 (3,81) 312 (4,03) 357 (3,90)
<u>68b</u>	224 (4,26) 266 (3,89) 315 (4,11) 365 (3,91)
<u>68c</u>	223 (4,24) 263 (3,85) 316 (4,00) 360 (4,01)
<u>68d</u>	205 (4,53) 266 (3,87) 321 (4,11) 366 (3,96)
<u>75</u>	199 (4,29) 261 (3,83) 315 (4,09) 364 (3,97)

Tab.6: UV-Daten von 68a-d und 75 in MeOH

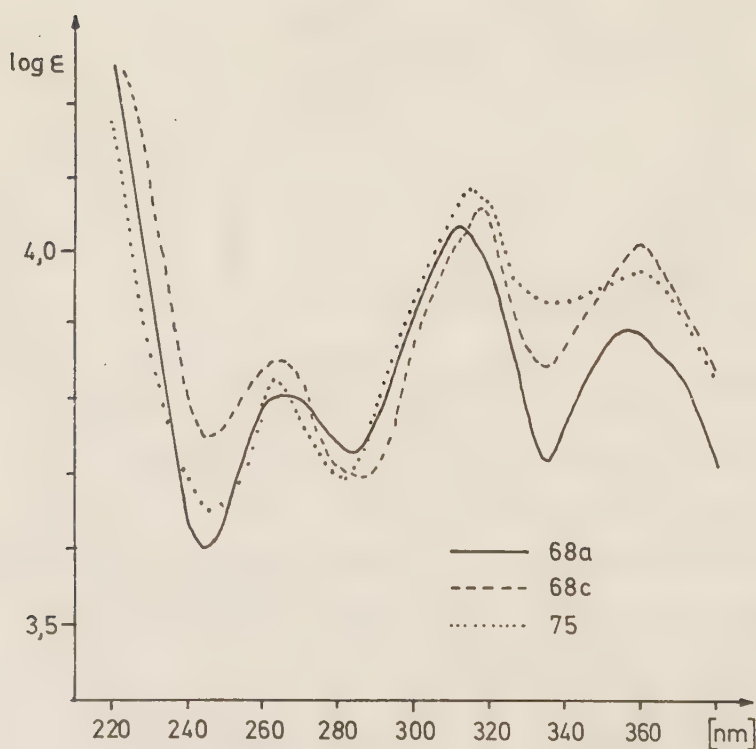


Abb.28: UV-Kurven von 75, 68a und 68c

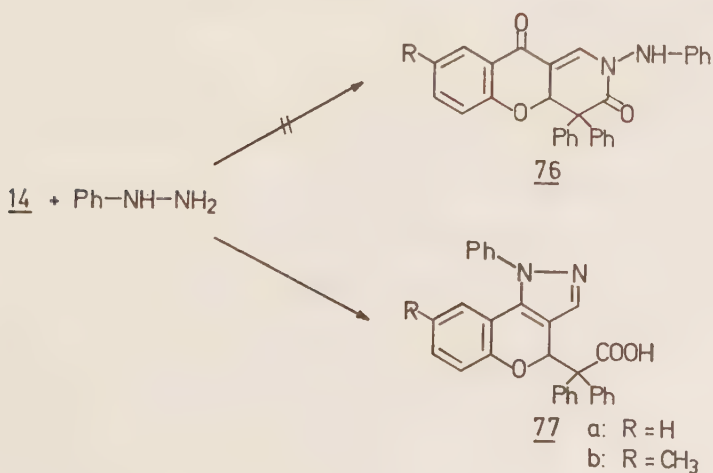
Schließlich kann mit Hilfe des Massenspektrums die Struktur 74 endgültig ausgeschlossen werden, da 74 durch CO_2 -Abspaltung nur ein schwaches Signal für M^+ geben dürfte.

Im Massenspektrum von 75 erscheint der M^+ -Peak jedoch mit einer Intensität von 23%. Auch die Abspaltungen von Fragmenten mit den MZ 58 ($\text{NH}_2\text{-N=C=O}$) und 194 (DPK) (aber nicht von 44 (CO_2)) lassen sich nur mit der Formel 75 erklären.

Phenylhydrazin

Beim Versetzen einer heißen Lösung von 14 in Eisessig mit Phenylhydrazin bildete sich ein voluminöser, farbloser Niederschlag.

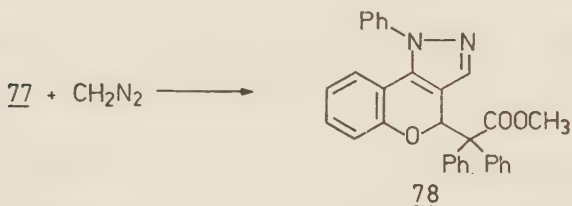
Nach der Summenformel - $\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_3$ - sollten sich äquivalente Mengen 14a und Phenylhydrazin unter Wasserabspaltung umgesetzt haben; dabei könnte 76 oder 77 gebildet worden sein.



Das IR-Spektrum zeigt mit einer breiten Absorptionsbande zwischen 3000 und 2400 cm^{-1} und einer Bande bei 1700 cm^{-1} eine Carboxylgruppe an, spricht also für 77.

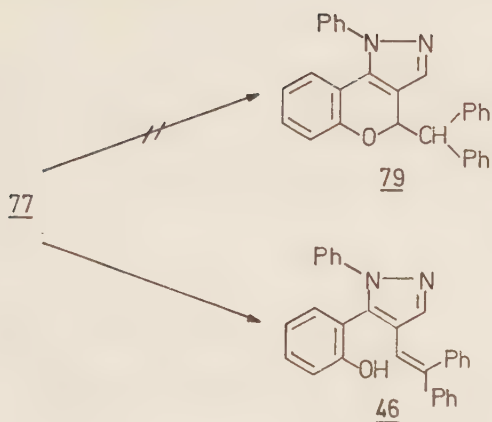
Da das NMR-Spektrum wenig aussagekräftig ist - es zeigt nur ein Multiplett von $6,5\text{--}8,0\text{ ppm}$ - habe ich versucht, die Struktur von 77 durch chemische Reaktionen zu beweisen.

Mit Diazomethan entstand der Methylester 78. Die Estergruppe ist im IR-Spektrum durch eine Bande bei 1740 cm^{-1} , im NMR-Spektrum durch ein Singulett bei $3,7\text{ ppm}$ nachweisbar.

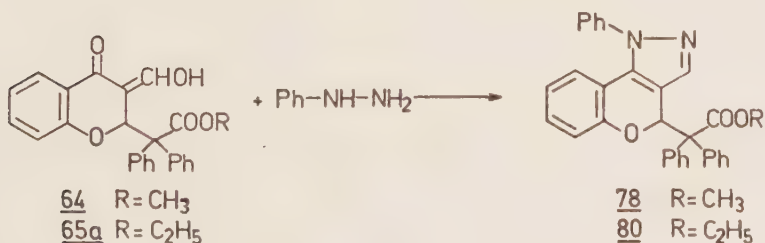


Da ich beim Erhitzen von 77 in Schmelzpunktsnähe eine Gasentwicklung beobachtet hatte, versuchte ich auf diesem Wege die Carbonsäure 77 zu beweisen.

Dazu wurde 77 16 Stunden in Diglyme mit Chinolin erhitzt. Das nach dem Aufarbeiten isolierte Produkt zeigte im Massenspektrum den zu 79 passenden Molpeak von $m/e = 414$. Weitere Untersuchungen zeigten jedoch, daß nicht 79 entstanden war, sondern sich das schon auf anderem Wege (s.S.40) hergestellte 46 gebildet hatte.



Verbindungen des Typs 77 bzw. 78 entstanden auch durch Reaktion des Hydroxymethylenderivats 64 bzw. 65a mit Phenylhydrazin.

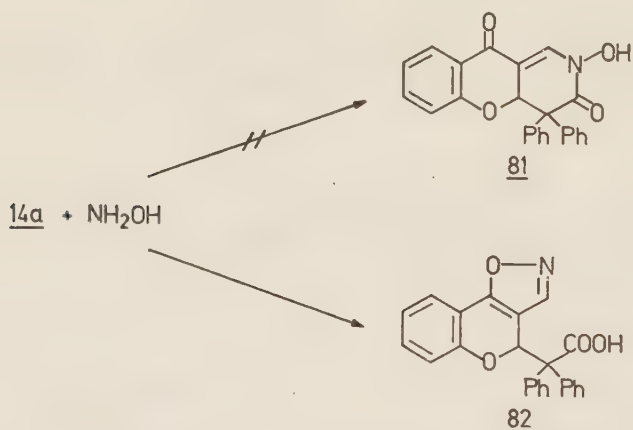


Bei der Reaktion von 64 und Phenylhydrazin entstand ein Gemisch aus nicht trennbaren Produkten, unter denen 78 chromatographisch nachweisbar war.

Die Reaktion von 65a mit Phenylhydrazin gelang im präparativen Maßstab, wobei 80 isoliert und nachgewiesen werden konnte.

Hydroxylamin

Nach längerem Erhitzen der essigsauen Lösung von 14a mit Hydroxylaminhydrochlorid konnte ich ein Kondensationsprodukt isolieren, zu dem auf Grund der Summenformel $C_{24}H_{17}NO_4$ 81 oder 82 paßt.



Die Spektraldaten zeigen große Ähnlichkeit mit den Daten von 77. Im NMR-Spektrum erscheint außerhalb des Aromatenmultipletts (6,5-7,8 ppm) das 3-H Signal des Isoxazol-Rings ⁹⁵⁾ (bei 8,3 ppm), und das IR-Spektrum zeigt wiederum die typischen Carbonsäurebanden (3400-2500 und 1720 cm^{-1}). Die Veresterung von 82 mit Diazomethan zum Methylester 83, dessen Esterbande im IR-Spektrum durch eine Bande bei 1730 cm^{-1} und im NMR-Spektrum durch ein CH_3O -Signal bei 3,75 ppm nachweisbar ist, gelang in guter Ausbeute.

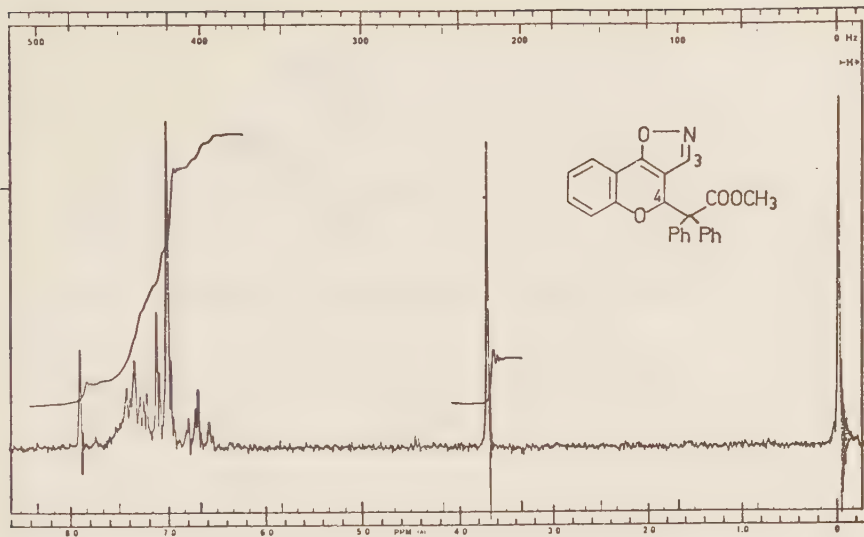


Abb.29a: NMR-Spektrum von **83** in CDCl_3

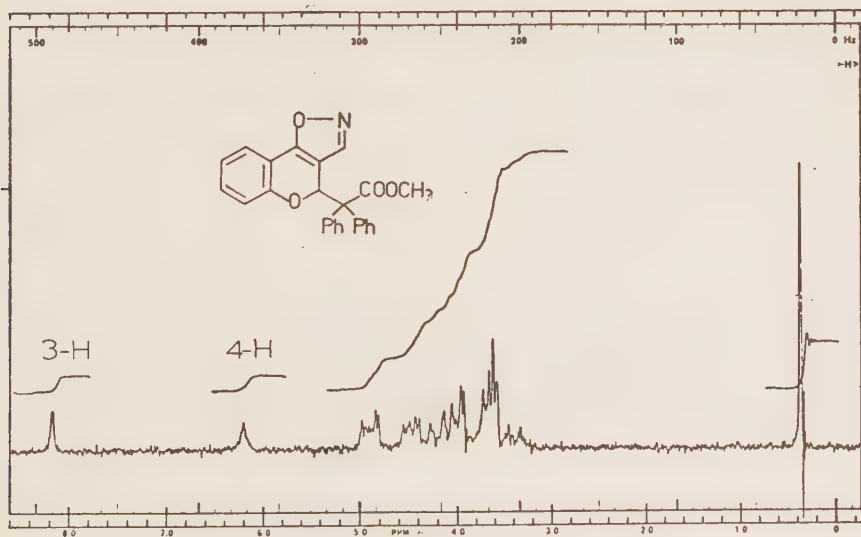
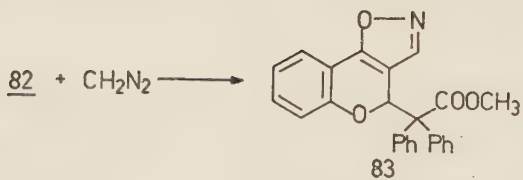


Abb.29b: NMR-Spektrum von **83** in CDCl_3

nach Zusatz von $\text{Eu}(\text{fod})_3$

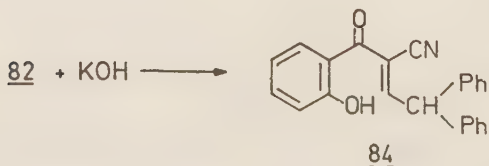
Reg. Bereich um 210 Hz verschoben



Eine gute Interpretation des NMR-Spektrums (Abb.29a/b) war durch Zusatz von $\text{Eu}(\text{fod})_3$ zur CDCl_3 -Lösung möglich.

Das Methoxyl-Signal liegt nun bei 4,0 ppm. Die Signale der aromatischen Protonen (6,9-8,7 ppm) werden aufgespalten und deutlich getrennt von den 3H- und 4H-Signalen, die um 9,85 ppm und 11,8 ppm erscheinen.

Während ein Versuch zur hydrogenolytischen Öffnung des Isoxazolringes erfolglos verlief, gelang die Ringspaltung mit Kalilauge⁹⁵⁻⁹⁷⁾, die von einer Öffnung des Pyranringes und einer Decarboxylierung begleitet war. Dabei entstand das Nitril 84.



Die Nitrilgruppe in 84 ließ sich im IR-Spektrum durch eine Bande bei 2240 cm^{-1} nachweisen; das NMR-Spektrum (Abb.30) zeigt als charakteristische Signale neben der phenolischen OH-Gruppe bei 11,2 ppm (D_2O -Aust.) Dubletts für die Protonen in 4- und 3-Stellung bei 5,2 ppm und 6,2 ppm (J =jeweils 10Hz).

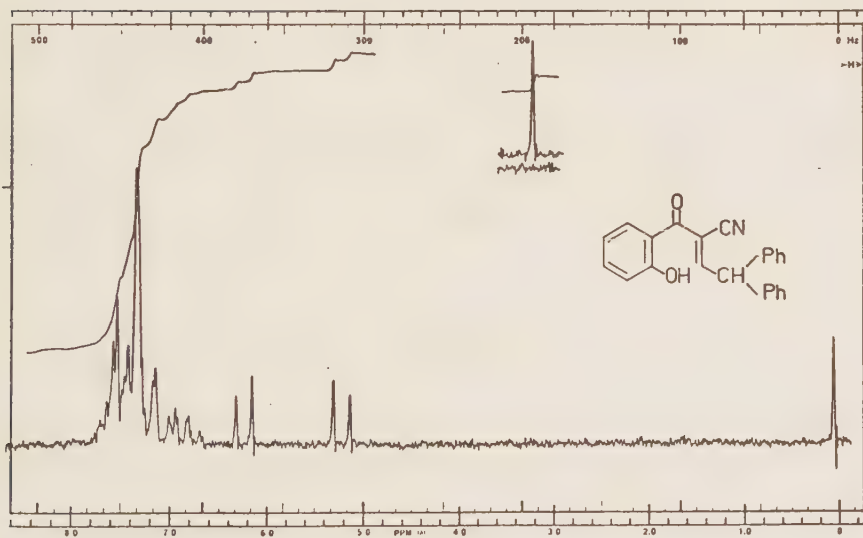
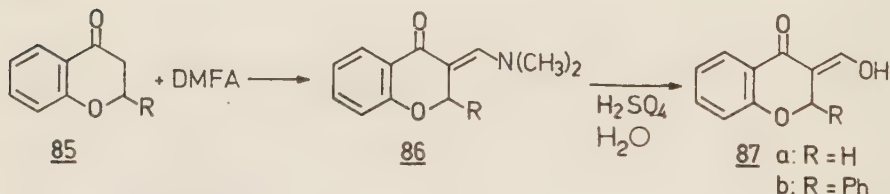


Abb.30: NMR-Spektrum von 84 in CDCl_3

3.3. Herstellung von 1,4H-[1]Benzopyrano[4,3-c]pyrazolen und 4H-[1]Benzopyrano[3,4-d]isoxazolen

Zum Vergleich mit den optischen Eigenschaften von 77 und 82 versuchte ich ein 4H-[1]Benzopyrano[3,4-d]isoxazol und ein 1,4H-[1]Benzopyrano[4,3-c]pyrazol zu synthetisieren, eine Verbindungsklasse, die noch wenig bekannt ist ⁺⁾ .

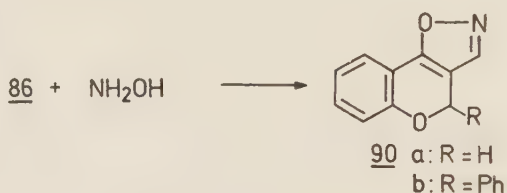
Das Formylchromanon 87a wurde durch Hydrolyse des Dimethylaminomethylenchromanons 86 synthetisiert und war mit dem auf anderem Weg hergestellten ^{55,56)} 87a identisch.



In gleicher Weise gelang die Synthese des Formylflavanons 87b. 87a ließ sich, wie beschrieben ⁵⁶⁾ mit Hydrazinhydrat zum 1,4H-[1]Benzopyrano[4,3-c]pyrazol umsetzen; in analoger Weise gelang die Umsetzung mit 87b, wobei das noch nicht bekannte 88 entstand.

⁺⁾ Es sind nur wenige 1,4H-[1]Benzopyrano[4,3-c]pyrazole oder ähnlich verknüpfte Heterocyclen ^{56,98-101)} bekannt. Substanzen dieser Struktur sollen entzündungshemmende Eigenschaften besitzen.

Entgegen den Beobachtungen von F.M.Dean ⁺⁾ ließen sich die Isoxazole 90a und b darstellen, und zwar gut aus den Enaminen 86a und b, während sich 87a und b wesentlich schlechter mit Hydroxylamin umsetzten.



Die NMR-Spektren (Abb.31) von 90a und b sind sehr ähnlich. Sie zeigen beide die charakteristischen 4H-Singulets bei 5,45 (90b bei 6,55) ppm und das 3H-Signal bei 8,2 bzw. 8,07 ppm.

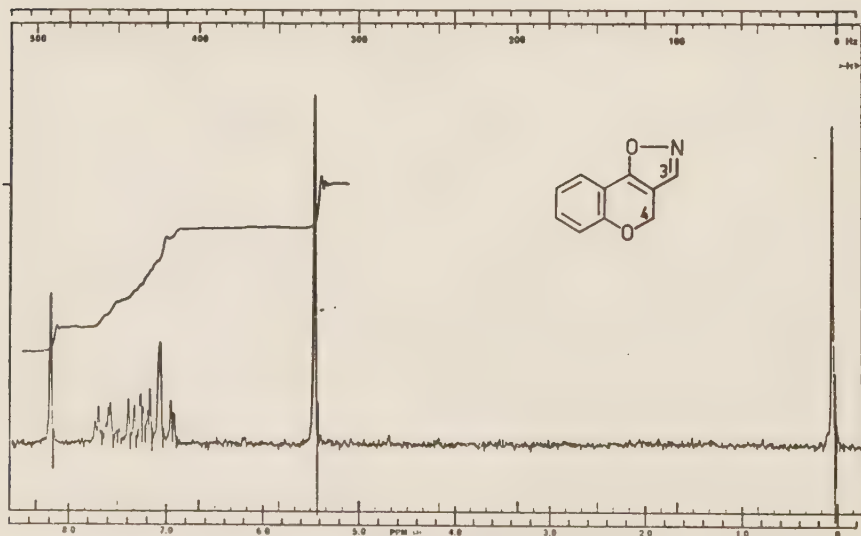
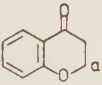
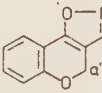
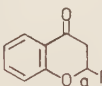
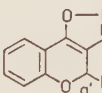
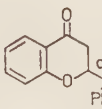
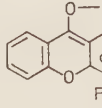


Abb.31: NMR-Spektrum von 90a in CDCl_3

⁺⁾ Dean ⁵⁶⁾ versuchte, 3-Hydroxymethylenchromanon (87a) mit Hydroxylamin zum entsprechenden Isoxazol umzusetzen.

Wie die Tabelle 7 mit den Spektraldaten von 90a, 90b und 82 zeigt, ist die auffallend paramagnetische Verschiebung des 4H-Signals um 1 ppm durch den Einfluß des Isoxazolrings bedingt.

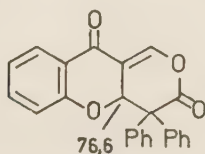
Verbindung	Proton a bzw. a' ppm	(a' - a) ppm
 <u>85a</u>  <u>90a</u>	4,45 5,45	 1
 <u>85b</u>  <u>90b</u>	5,55 6,55	 1
 <u>21</u>  <u>82</u>	5,85 unter m 6,5 - 7,8	 ~ 1

Tab.7: NMR-Daten von 85a,b, 90a,b, 21
und 82 (δ -Werte)

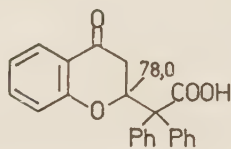
Da in den ^1H -NMR-Spektren von 77 und 82 das Signal des Protons in 4-Stellung von den Aromatensignalen verdeckt wird, versuchte ich mit Hilfe der ^{13}C -NMR-Spektroskopie die Anordnung des 4C-Atoms zu beweisen.

Dieses Kohlenstoffatom sollte sich durch ein Signal zu erkennen geben, das deutlich getrennt vom Aromatenbereich, bei höherem Feld liegt.

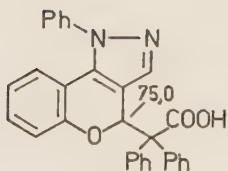
Zum Vergleich wurden die ^{13}C -NMR-Spektren von 14a und 21 gemessen, da die Struktur dieser Verbindungen durch Spektren und chemische Reaktionen eindeutig bewiesen war.



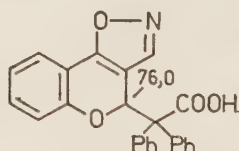
14a



21

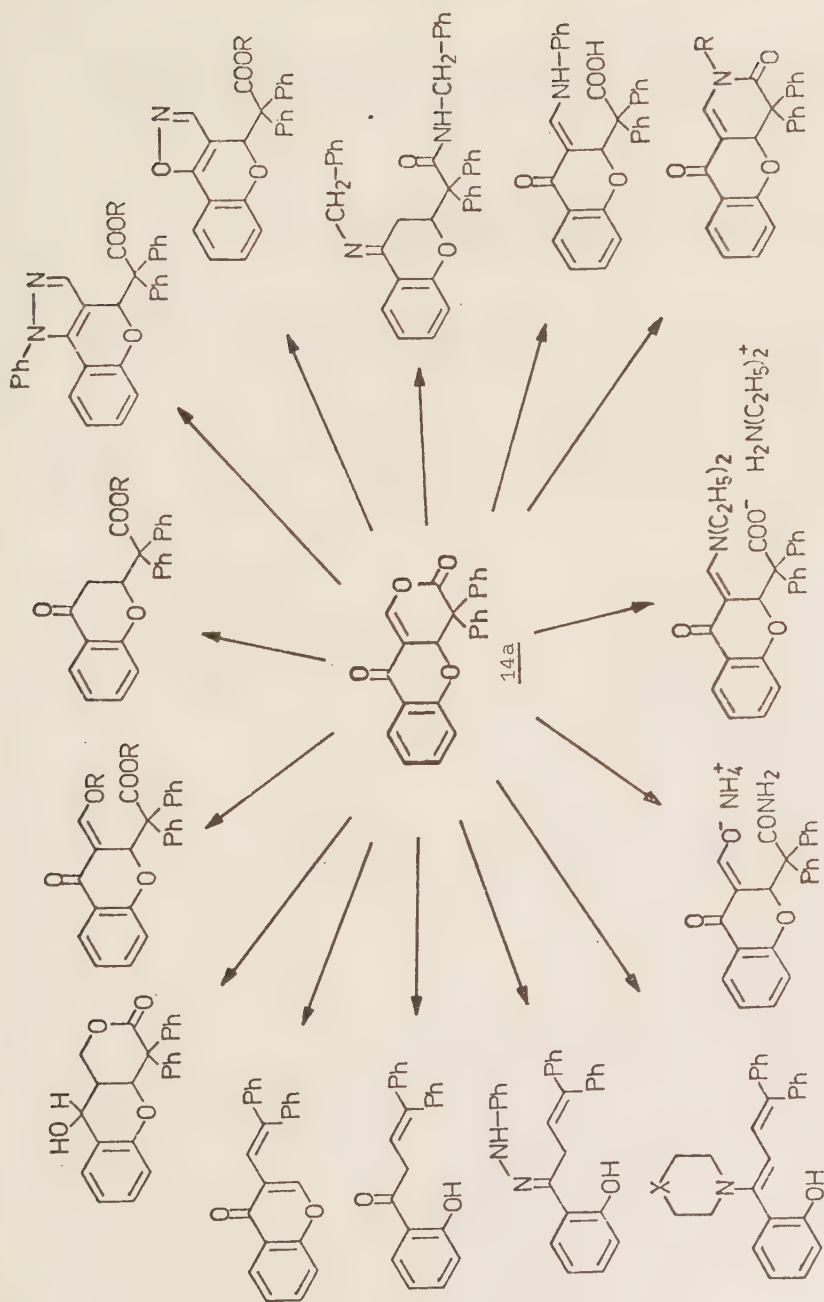


77



82

Die Spektren der gemessenen Verbindungen zeigten - in Übereinstimmung mit den Literaturdaten ¹⁰²⁻¹⁰⁴) - für das zu untersuchende C-Atom (C-4a bei 14a, C-2 bei 21, C-4 bei 77 und 82) zwischen 76,0 - 78,0 ppm ein Signal; in den "Off-Resonanz"-Spektren ist an dieser Stelle ein Dublett zu beobachten.

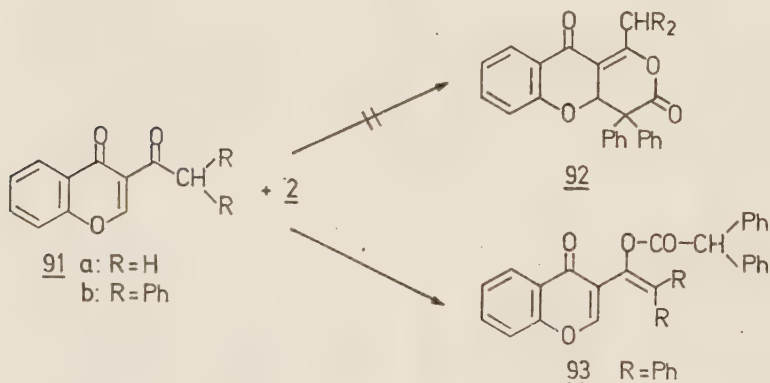
Reaktionen von 14a

4. Umsetzung anderer 3-Acylchromone und ähnlicher Verbindungen mit Diphenylketen.

4.1. 3-Acetyl- und 3-Diphenylacetylchromon

Es gelang mir nicht, bei der Umsetzung von 3-Acetylchromon (91a) mit 2 - trotz Variation der Reaktionstemperatur - ein einheitliches Produkt zu isolieren.

Die Reaktion des Diphenylacetylderivats 91b mit 2 führte dagegen in guter Ausbeute ausschließlich zu einem 1:1-Addukt.

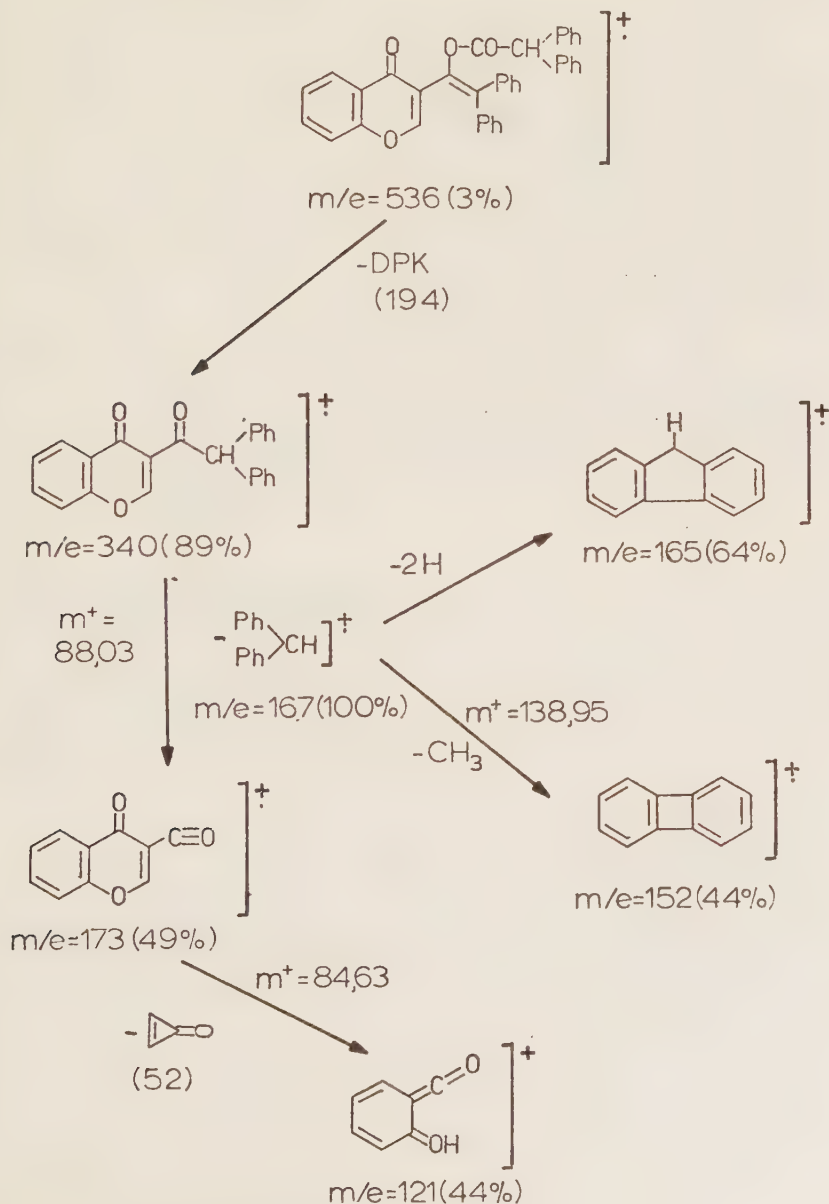


Wider Erwarten war jedoch nicht das Lacton 92 entstanden, sondern - wie die Spektren zeigen - der Enolester 93.

Im IR-Spektrum von 93 ist die Enolesterbande bei 1740 cm^{-1} neben der Chromanoncarbonylbande bei 1660 cm^{-1} und der C=C-Bande bei 1640 cm^{-1} zu beobachten.

Das NMR-Spektrum (in CDCl_3) paßt ebenfalls gut zur Struktur 93: 8,2 ppm (dd, Chromon 5-H), 7,9 ppm (s, Chromon 2-H), 5,05 ppm (s, Benzhydryl-H).

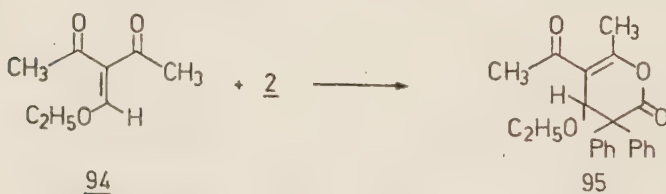
Schließlich zeigt das Massenspektrum die typische Fragmentierung eines Esters:



Zur Darstellung von Vergleichssubstanzen wurde eine Reihe von Verbindungen, die den 3-Acylchromonen ähnlich sind, mit Diphenylketen umgesetzt.

4.2. Äthoxymethylenacetylaceton

Das nach Claisen ¹⁰⁵⁾ hergestellte Äthoxymethylenacetylaceton 94 reagierte, wenn auch in sehr schlechter Ausbeute, mit Diphenylketen (2) zum δ -Lacton 95.



Die Spektraldaten sind denen der vergleichbaren Lactone 3 und 14 sehr ähnlich.

So erscheint im IR-Spektrum die Lactoncarbonylbande bei 1785 cm^{-1} , die Acetylcarbonylbande bei 1640 cm^{-1} (konjugierte Doppelbindung).

Das NMR-Spektrum (Abb.32) zeigt Singulett für die Acetyl- und die 6-Methylgruppe bei 2,4 bzw. 2,2 ppm, für das 4-H bei 5,2 ppm. Durch den Einfluß des Chiralitätszentrums am C-4 ist die Äthoxylgruppe zum ABX₃-Muster aufgespalten ¹⁰⁶⁾ (3,3 und 1,1 ppm).

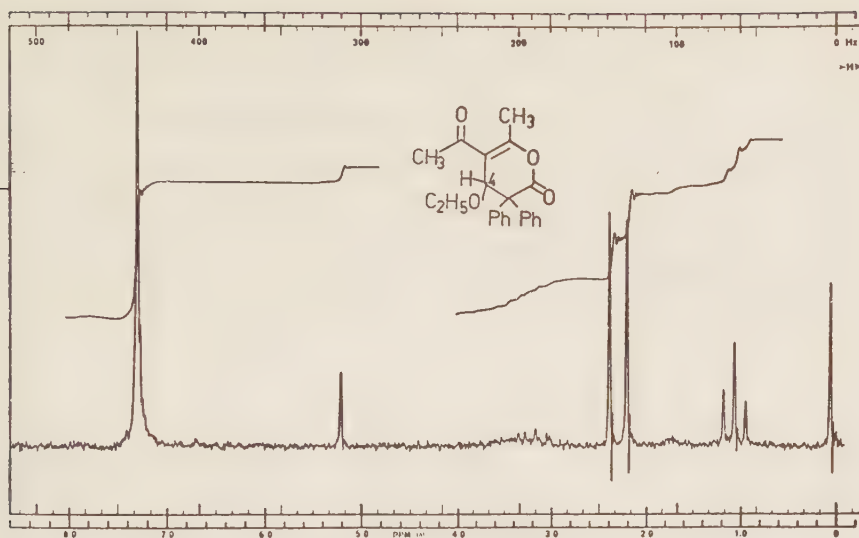
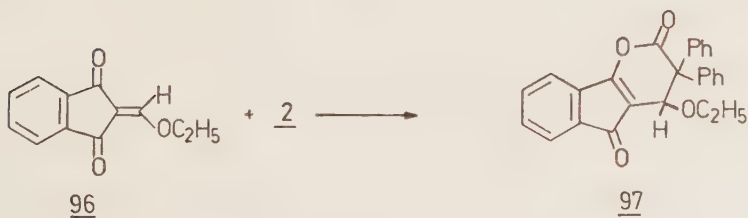


Abb.32: NMR-Spektrum von 95 in CDCl_3

4.3. Äthoxymethylenindandion

Auch Äthoxymethylenindandion ¹⁰⁷⁾ 96 ließ sich mit 2 zu einem δ -Lacton 97 umsetzen.



Hier stimmen die Spektraldaten ebenfalls gut mit den Daten der beschriebenen Lactone überein.

So fällt im IR-Spektrum (Abb.33) die charakteristische Lactonbande bei 1810 cm^{-1} auf, während im NMR-Spektrum das 4-H Singulett (4,9 ppm) und das ABX_3 -Muster¹⁰⁶⁾ der Äthoxylgruppe (3,5 und 1,05 ppm) typisch sind.

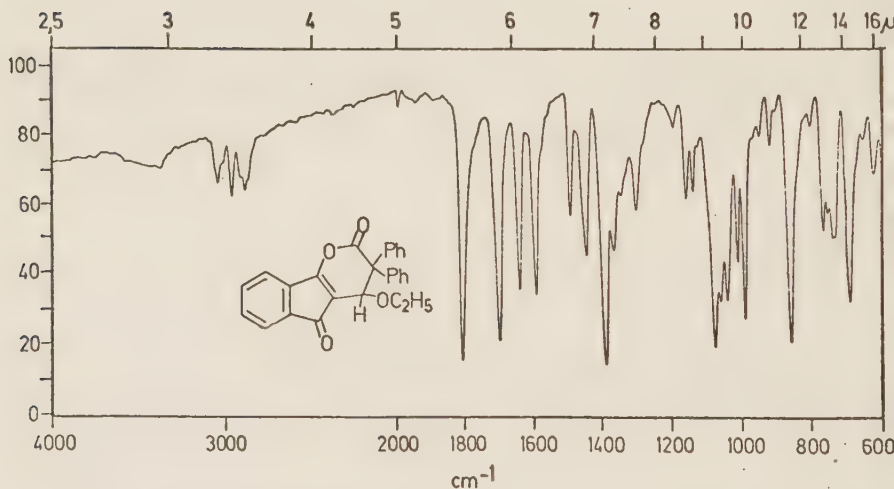
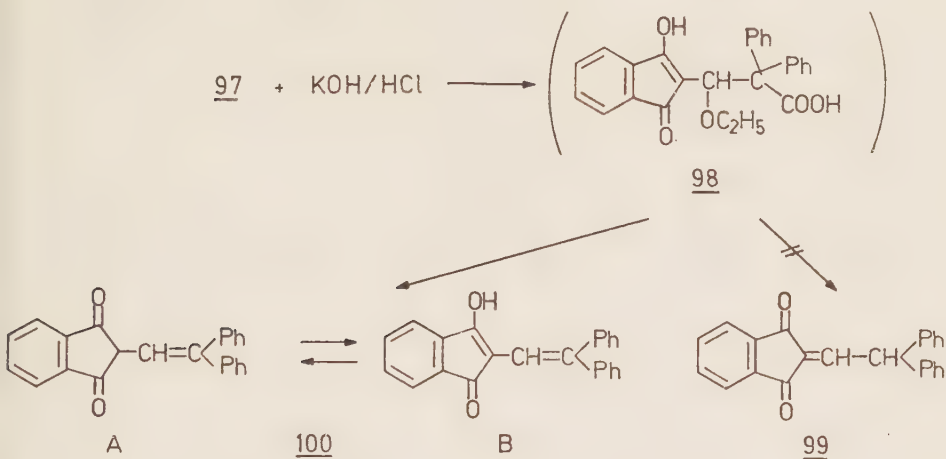


Abb.33: IR-Spektrum von 97 in KBr

Die Hydrolyse von 97 führte nicht zur Säure 98, sondern nach Äthanol- und CO₂-Abspaltung zu einem Reaktionsprodukt mit der Struktur 99 oder 100.



Zu 100 paßt das IR-Spektrum (Abb.34) der gelbbraunen Verbindung: Es zeigt eine schwache Absorptionsbande bei 1755 cm⁻¹ (cyclisches Keton 100A), die von einer starken Bande bei 1705 cm⁻¹ (ungesättigtes Keton 100B) begleitet wird. Das NMR-Spektrum (Abb.35) in CDCl₃ gibt keinen Hinweis auf eine Enolisierung von 100. Charakteristisch sind zwei Dubletts bei 4,1 und 5,9 ppm (J=9Hz), die zur Formel 100A passen: Das Signal bei 4,1 ppm wird vom 2-H verursacht (im 2-Phenylindandion erscheint das 2-H bei 4,25 ppm) und bei 5,9 ppm liegt das Diphenyläthenyl-Signal (ein Benzhydryl-Signal im Spektrum von 99 müßte bei ca 5 ppm - vgl. 84 - erscheinen).

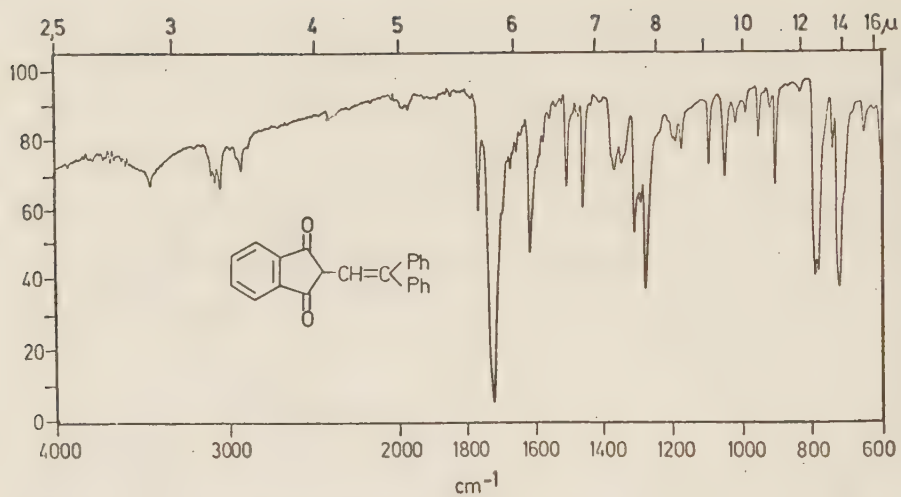


Abb.34: IR-Spektrum von 100 in KBr

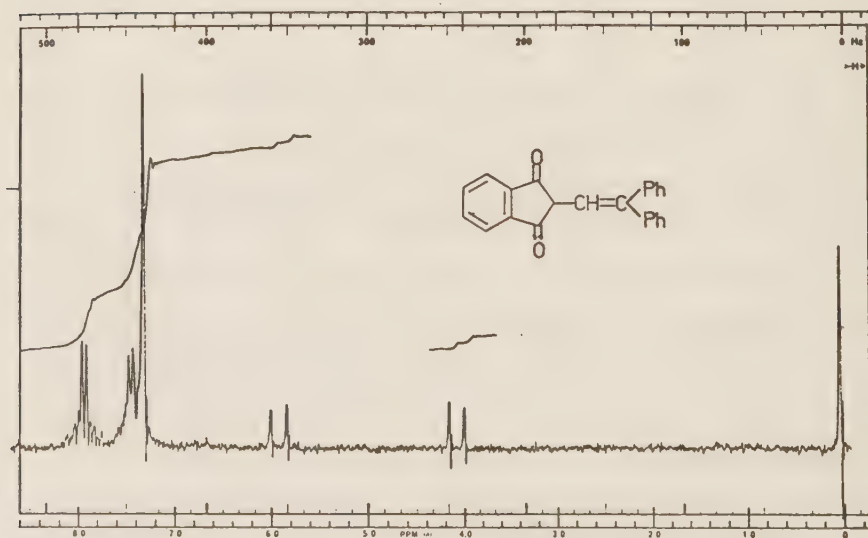
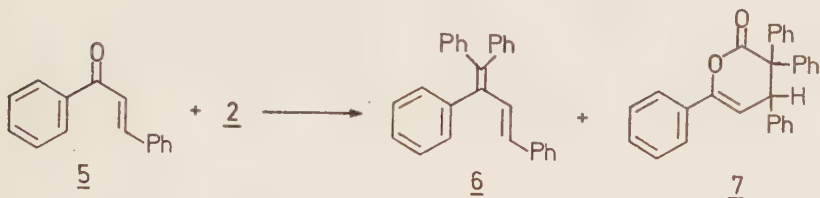


Abb.35: NMR-Spektrum von 100 in CDCl_3

4.4. Benzylidenacetophenon

Bei Umsetzungen von 5 mit DPK (2) entstand stets eine beträchtliche Menge 6, neben dem δ -Lacton 7, das sich nur mühsam ^{3,44)} in reiner Form isolieren ließ.



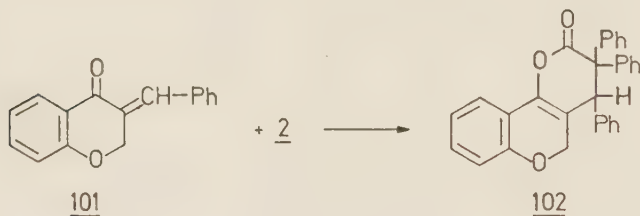
Die Spektraldaten der Verbindungen 6 und 7 sind ähnlich den Daten von 9a und 14a.

Im NMR-Spektrum von 6 fällt neben dem Aromatenmultiplett von 7,0-7,4 ppm ein Dublett bei 6,3 ppm ($J=16\text{Hz}$) für das 3-H auf.

7 zeigt im IR-Spektrum eine Lactonbande bei 1760 cm^{-1} , außerdem eine C=C-Bande bei 1655 cm^{-1} ; im NMR-Spektrum sind die Dubletts bei 4,35 und 6,25 ppm ($J=7\text{Hz}$) für die Protonen in 4- und 5-Stellung typisch.

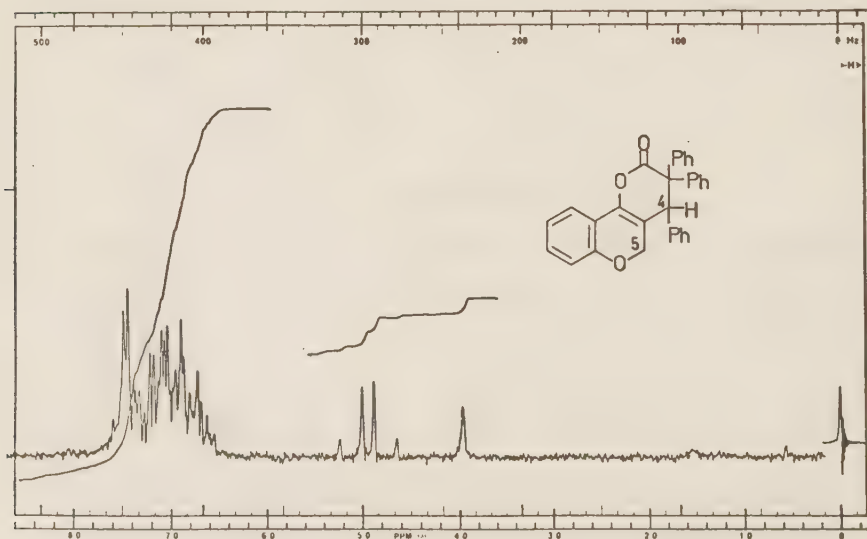
4.5. 3-Benzylidenchromanon

Das Benzylidenchromanon ⁸⁶⁾ 101 setzte sich mit DPK im Verhältnis 1:1 zum farblosen δ -Lacton 102 um.

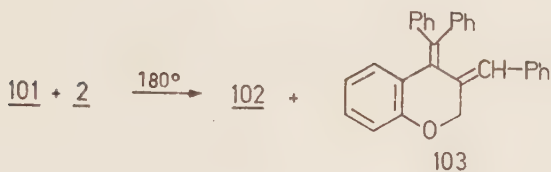


IR-Spektrum: Lactonbande bei 1760 cm^{-1} in guter Übereinstimmung mit dem Spektrum von 7.

NMR-Spektrum (Abb.36): 4,0 ppm (s, 4-H), 4,5 ppm (AB-Muster, 5-H)



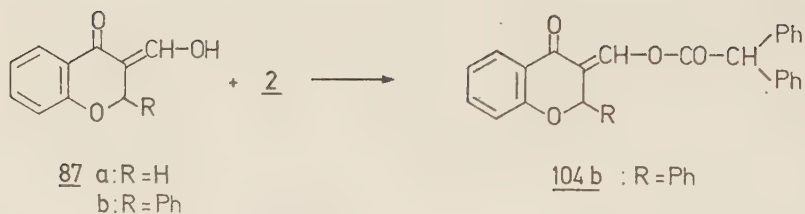
Nach 20 stündigem Erhitzen von Benzylidenchromanon mit 2 und zusätzlichem Chinolin bei 180° konnte ich neben 102 eine kleine Menge 103 isolieren.



Als charakteristisches Signal zeigt das NMR-Spektrum von 103 ~ neben dem Aromatenmultiplett von 6,5-7,7 ppm - ein Singulett bei 4,95 ppm für die beiden Protonen in 2-Stellung.

4.6. 3-Formylchromanone

Ich untersuchte nun das Verhalten der 3-Formylderivate des Chromanons und Flavanons 87a und b gegenüber Diphenylketen und fand, daß sich 87a unter keinen Bedingungen zu einem isolierbaren Produkt umsetzen ließ, während 87b mit 2 glatt zum Enolester 104b reagiert (108,109).



104b ließ sich schon mit dem IR-Spektrum eindeutig identifizieren (Abb.37): Es zeigt eine Enolesterbande bei 1745 cm^{-1} und die Chromanoncarbonylbande bei 1645 cm^{-1} .

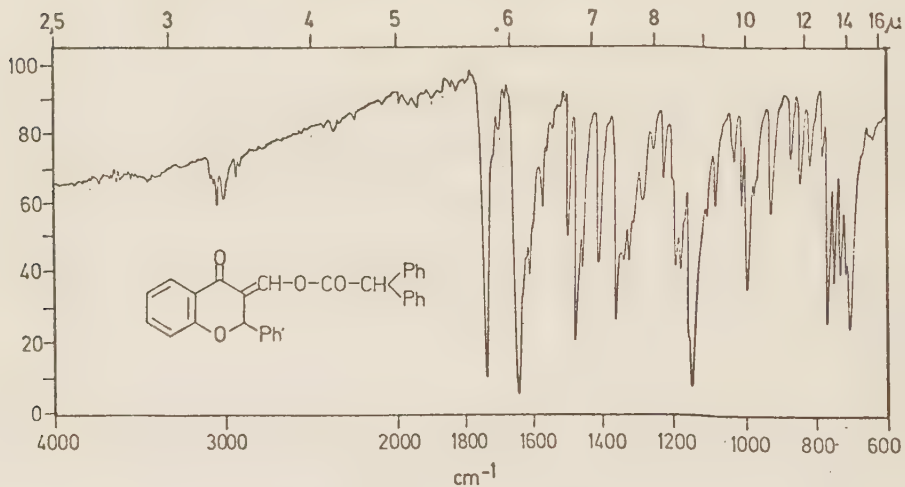
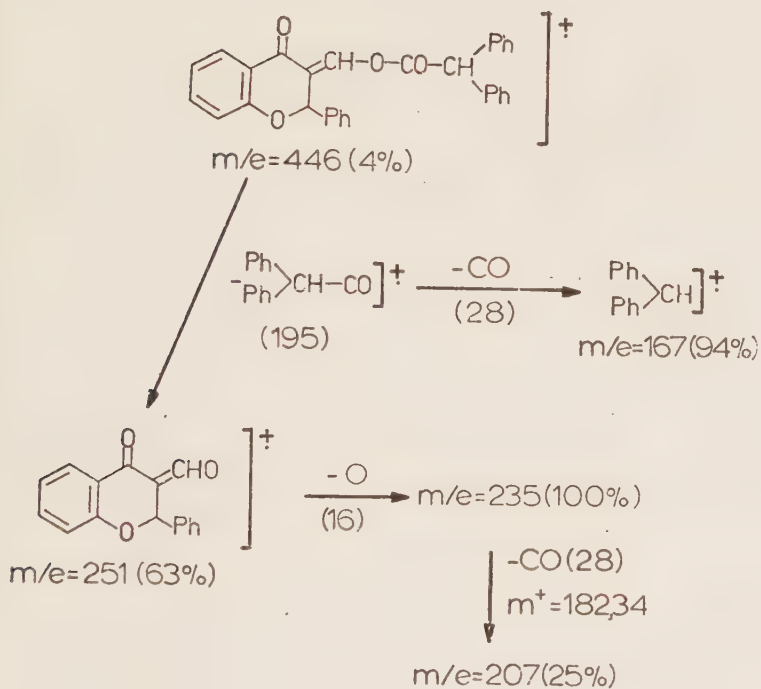


Abb.37: IR-Spektrum von 104b in KBr

Im NMR-Spektrum ist (außer den Signalen im Aromatenbereich: 8,2 dd, 6,8-8,0 m, ppm) das Singulett für das Benzhydrylproton bei 5,2 ppm bemerkenswert.

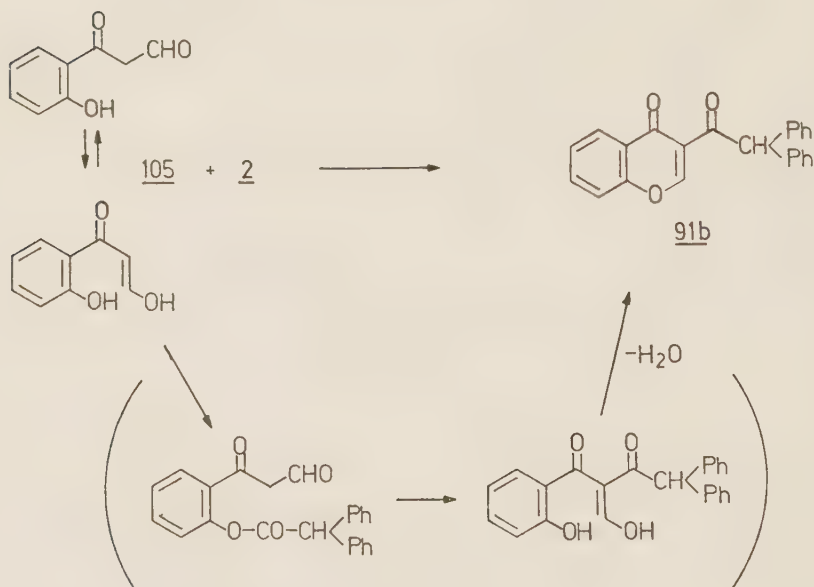
Auch die ms-Fragmentierung paßt zum Enolester 104b:



4.7. 2-Formyl-2'-hydroxyacetophenon

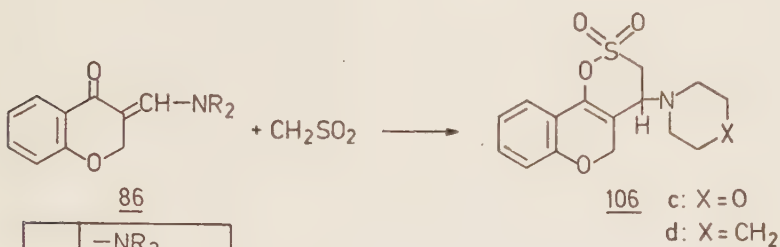
Bei der Reaktion von 2-Formyl-2'-hydroxyacetophenon ^{110,111)} 105, der dem Formylchromon vergleichbaren offenkettigen β -Dicarbonylverbindung, mit 2 entstand ein farbloses Reaktionsprodukt mit der Summenformel $C_{23}H_{16}O_3$. Es erwies sich mit dem auf anderem Wege hergestellten Diphenylacetylchromon ³⁷⁾ 91b identisch.

Als Reaktionsverlauf ist eine Baker-Venkataraman-Umlagerung denkbar ^{112,113)}.



4.8. 3-Aminomethylenchromanone

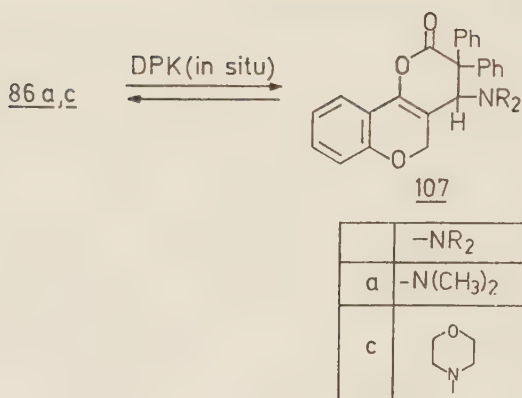
Es wurde beschrieben, daß 3-Aminomethylenchromanone (86) mit Sulfenen zu 5H-1,2-oxathiino[5,6-c][1]benzopyranen (106) reagieren ⁵⁵).



	-NR ₂
a	N(CH ₃) ₂
b	
c	

Dadurch angeregt, setzte ich 86a und c mit Diphenylessigsäurechlorid und Triäthylamin um mit dem Ziel, die entsprechenden Diphenylketenderivate 107a und c herzustellen.

Dabei erhielt ich Reaktionsprodukte, die nach den DC, den IR- und NMR-Spektren 1:1 Gemische von nicht umgesetztem 86a bzw. c und dem Lacton 107a bzw. c waren.



Die Reindarstellung von 107a bzw. c scheiterte an der Hydrolyseempfindlichkeit dieser Substanzen ⁺⁾ . Die Struktur der Lactone 107a und c ließ sich durch IR- bzw. NMR-Spektren und durch Vergleich mit den Spektraldaten der Verbindungen 106 und 102 beweisen (Tab.8).

Verb.	NMR (CDCl ₃) δ-Werte, ppm		IR (KBr) cm ⁻¹
	4-H	5-H	Lacton-CO
<u>102</u>	4,0	4,5	1760
<u>106c</u>	4,03	4,89	-
<u>106d</u>	4,13	4,94	-
<u>107a</u>	3,95	5,05	1755
<u>107c</u>	3,9	5,05	1755

Tab.8: Spektraldaten von 102, 106c,d sowie 107a und c

⁺⁾ Bei der Hydrolyse entstand 86a bzw. c

Ich versuchte nun, 107a durch Schmelzen des 3-Aminomethylen-chromanons 86a mit dem DPK-Chinolin-Addukt zu gewinnen.

Bei der Reaktion mit einem zweifachen Überschuß an DPK konnte ich ein einheitliches Reaktionsprodukt isolieren.

Überraschenderweise war aber nicht 107a entstanden, sondern eine neue Substanz.

Diese Substanz hatte nach Massenspektrum und Analyse die Summenformel $C_{39}H_{33}NO_2$; demnach muß 86a mit DPK im Verhältnis 1:2 unter CO_2 -Abspaltung reagiert haben.

Das IR-Spektrum der Substanz zeigt neben der C=C-Absorption eine scharfe Bande bei 1760 cm^{-1} , die einer Lacton- bzw. einer 4- oder 5-Ringketongruppe zugeordnet werden könnte.

Einen weiteren Strukturbeweis gibt das NMR-Spektrum (Abb.38).

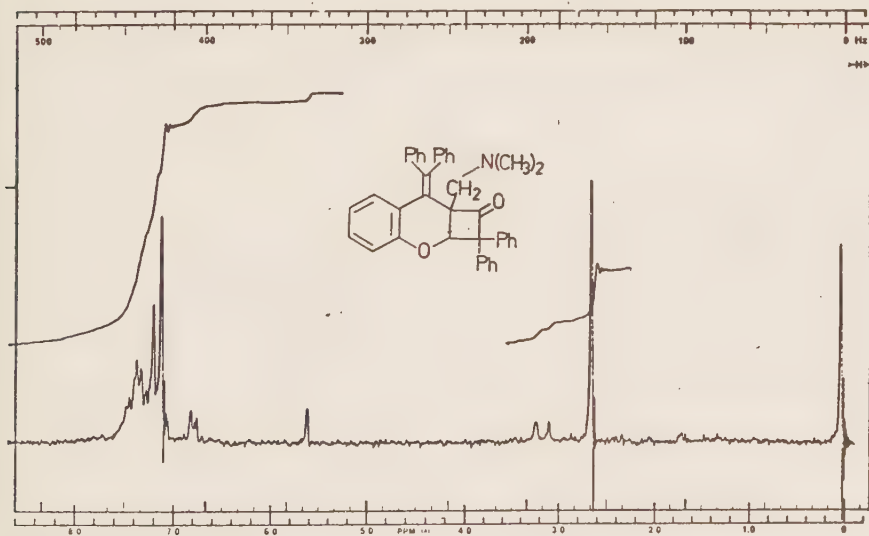
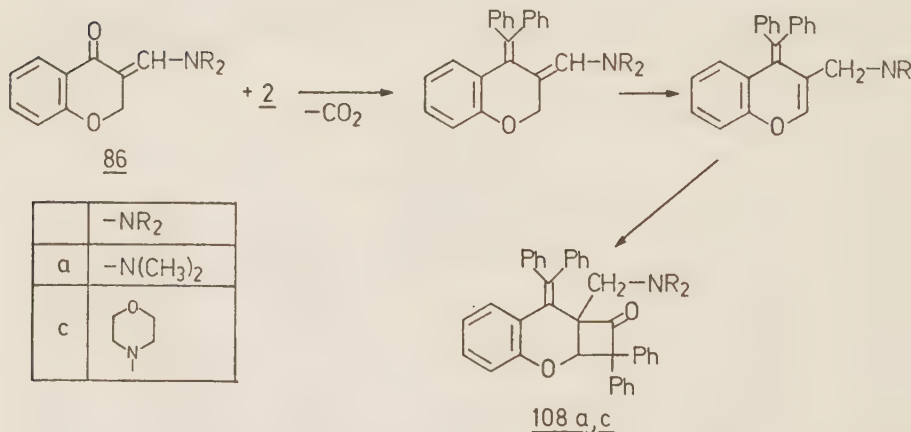


Abb.38: NMR-Spektrum von 108a in $CDCl_3$

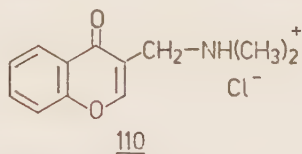
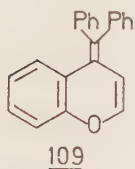
Das im Spektrum von 86a auftretende 2-Protonen-Singulett (Chromanon-2H) ist hier um 0,35 ppm paramagnetisch nach 5,65 ppm verschoben und entspricht nur noch einem H; demnach muß am Chromanonring eine Substitution stattgefunden haben. Außerdem fällt - im Vergleich zu 86a - die diamagnetische Verschiebung der Dimethylaminogruppe um 0,55 ppm nach 2,65 ppm auf. Bei 3,15 und 3,25 ppm erscheinen zwei 1-Protonen-Signale, möglicherweise das AB-System einer CH₂-Gruppe an einem Chiralitätszentrum ¹⁰⁶).

Diese Ergebnisse führen - unter Vorbehalt - zur Struktur 108a.



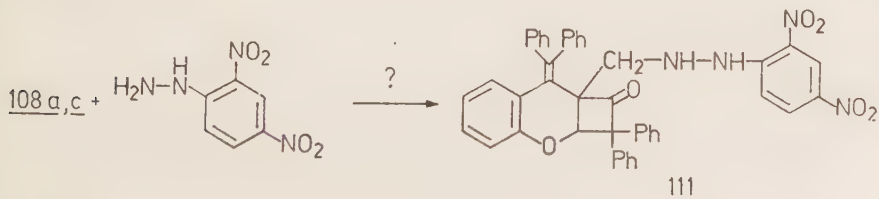
Der Reaktionsverlauf ist in der oben skizzierten Weise denkbar. 86a könnte mit DPK unter CO_2 -Abspaltung zu einer Äthylverbindung reagieren, die nach Isomerisierung zum Aminomethylenchromon ^{114,115)} DPK - wie bei Dihydropyronen bekannt ³¹⁾ - unter Cyclobutanonbildung zu 108a addiert.

Gegen diese Formulierung ist einzuwenden, daß es mir nicht gelang, Diphenylmethylenchromen ³⁸⁾ 109 oder 3-Dimethylaminomethylenchromonhydrochlorid ¹¹⁶⁾ 110 mit Diphenylketen in ähnlicher Weise umzusetzen.

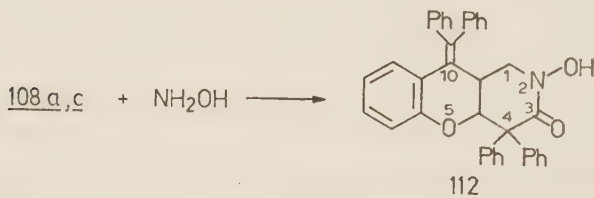


Bei der Reaktion von 86c mit einem Überschuß DPK erhielt ich die 108a analoge Substanz 108c.

108a und c reagierten mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin unter Abgabe von Dimethylamin zu einem Produkt, dessen Summenformel und Spektren (IR-Spektrum wie bei 108a und c: 1760 cm^{-1}) gut zur Strukturformel 111 passen. Unklar ist der Reaktionsablauf, da eine Begründung für die Bildung eines Carbeniumions fehlt.



Die Umsetzung von 108a sowie c mit Hydroxylamin führte ebenfalls zu einer Substanz, für die sich die Summenformel $C_{37}H_{29}NO_3$ feststellen ließ.



Das IR-Spektrum der Verbindung zeigt bei 3250 cm^{-1} eine OH-Bande und bei 1650 cm^{-1} eine Lactam-CO-Bande. Dies ist eine Frequenz, die bei cyclischen Hydroxamsäuren gefunden wurde ¹¹⁷⁾. Das weist auf die Struktur 112 hin. Dazu paßt auch das NMR-Spektrum. Es zeigt für das Proton in 4a-Stellung ein Dublett bei 6,4 ppm ($J=3\text{Hz}$), während die Signale der Protonen in 1- und 10a-Stellung bei 2,4-3,5 ppm auftreten.

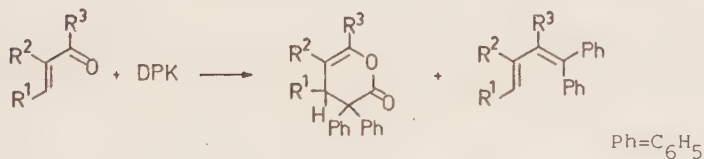
Man kann sich den Reaktionsverlauf so vorstellen, daß 108a bzw. c mit Hydroxylamin unter Aminaustausch reagieren; danach könnte das entstandene Hydroxylamin-Derivat den Cyclobutanonring unter Aminolyse ⁺⁾ angreifen und dann das Lactam 112 bilden.

⁺⁾ Alkalische Ringöffnungen von Cyclobutanonderivaten sind in der Literatur beschrieben ³¹⁾.

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird über Umsetzungen von Diphenylketen (DPK) mit Formylchromon und ähnlichen Verbindungen berichtet.

Es wird gezeigt, daß alle untersuchten, nicht enolisierbaren α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen - 3-Formylchromon und -Derivate, Äthoxymethylenacetylaceton, Äthoxymethylenindandion und 3-Benzylidenchromanon (I) - unter milden Bedingungen zu δ -Lactonen (II) reagieren, daß bei Anwendung hoher Temperatur und Basenkatalyse Äthylen-Derivate (III) entstehen können.



I: 1, 5, 8a,b

II: 3, 7, 14a,b

III: 4, 6,

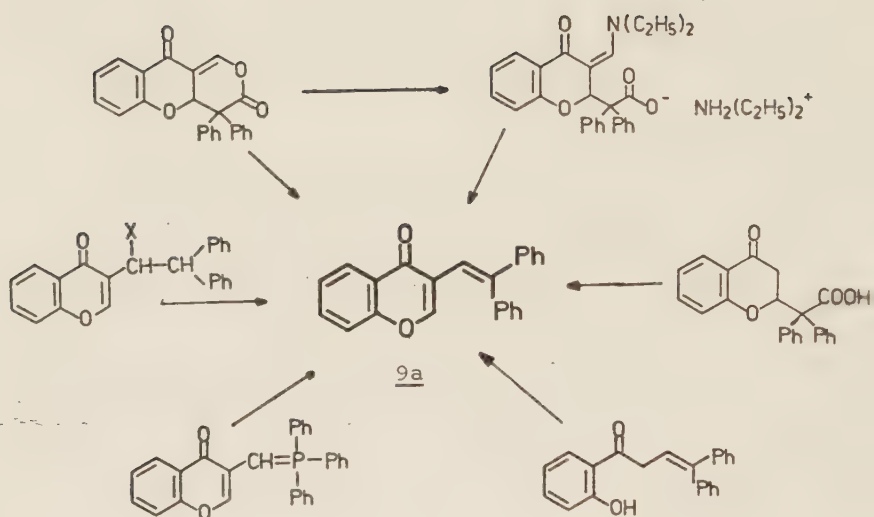
94, 96, 101

95, 97, 102

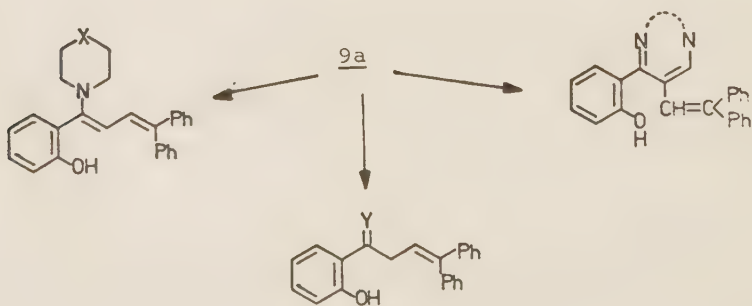
9a,b, 103

Am Beispiel des 3-Formylchromons werden die Abhängigkeit der Bildung von II bzw. III von den Reaktionsbedingungen und die Eigenschaften dieser Umsetzungsprodukte II (14a) und III (9a) untersucht.

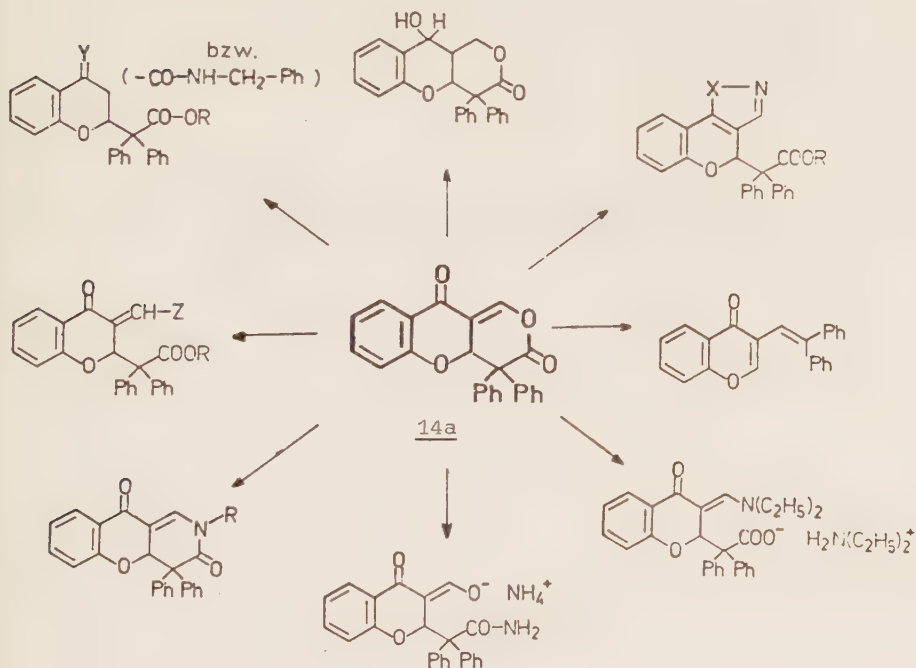
Die Äthylenverbindung wird auf verschiedenen Wegen hergestellt.



9a reagiert mit Alkali zu einem Hydroxyacetophenon-Derivat, mit sekundären Aminen zu Enaminen; mit bifunktionellen Aminen entstehen Pyrazole, Pyrimidine und 1,5-Benzodiazepine.



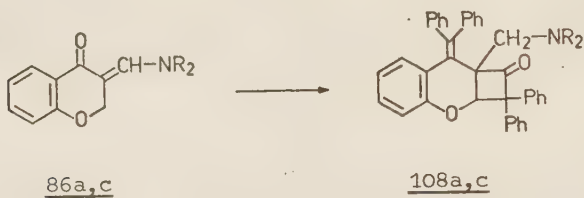
Das Lacton 14a reagiert mit Alkali, sekundären und tertiären Aminen zur Äthylenverbindung 9a und deren Hydrolyseprodukten.



Der Lactonring in 14a läßt sich hydrolytisch und alkoholytisch öffnen, die Doppelbindung kann katalytisch hydriert werden.

Mit Ammoniak bzw. Diäthylamin entstehen salzartige Produkte, mit primären Aminen Lactame, ein Diphenylelessigsäureamid und ein 3-Aminomethylen-chromanon-Derivat; bifunktionelle Amine führen zu Pyrazol- bzw. Isoxazol-Derivaten.

Die enolisierbaren Verbindungen Diphenylacetylchromon (91b) und 3-Formylflavanon (87b) reagieren mit DPK zum Enolester, während aus 2-Formyl-2'-hydroxyacetophenon (105) Diphenylacetylchromon (91b) entsteht. Für die aus 3-Aminomethylenchromanonen (86a,c) mit DPK entstehenden Substanzen wird die Cyclobutanonstruktur (108a,c) vorgeschlagen.



P R A K T I S C H E R T E I L

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Allgemeine Angaben	128
Darstellung der Ausgangsverbindungen	130
Allgemeine Arbeitsvorschriften	132
Darstellung der beschriebenen Verbindungen	134
1,4,4-Triphenyl-4,4a-dihydro-pyrano-[4,3-b][1]benzo- pyran-3,10-dion (<u>3</u>)	134
3-(1,2,2-Triphenylvinyl)-[1]benzopyran-4-on (<u>4</u>)	134
1,1,2,4-Tetraphenyl-1,3-butadien (<u>6</u>)	135
3,3,4,6-Tetraphenyl-3,4-dihydro-2H-pyran-2-on (<u>7</u>)	135
3-(2,2-Diphenylvinyl)-[1]benzopyran-4-on (<u>9a</u>)	136
6-Methyl-3-(2,2-diphenylvinyl)-[1]benzopyran- 4-on (<u>9b</u>)	138
4,4-Diphenyl-4,4a-dihydro-pyrano[4,3-b][1]benzo- pyran-3,10-dion (<u>14a</u>)	139
8-Methyl-4,4-diphenyl-4,4a-dihydro-pyrano[4,3-b]- [1]benzopyran-3,10-dion (<u>14b</u>)	140
Diäthylammoniumsalz der (3-Diäthylaminomethylen-4- oxo-2,3-dihydro-[1]benzopyran-2-yl)-diphenylessig- säure (<u>18a</u>)	140
Diäthylammoniumsalz der (3-Diäthylaminomethylen-6- methyl-4-oxo-2,3-dihydro-[1]benzopyran-2-yl)-diphenyl- essigsäure (<u>18b</u>)	141
(3-Hydroxymethylen-4-oxo-2,3-dihydro-[1]benzopyran- 2-yl)-diphenylessigsäure (<u>20</u>)	142

(4-Oxo-2,3-dihydro-[1]benzopyran-2-yl)-diphenyl- essigsäure (<u>21</u>)	143
(4-Oxo-2,3-dihydro-[1]benzopyran-2-yl)-diphenyl- essigsäuremethylester (<u>22</u>)	145
3-(1,2-Diphenylvinyl)-[1]benzopyran-4-on (<u>25</u>)	146
3-(1-Acetat-2,2-diphenyläthyl)-[1]benzopyran-4-on (<u>27</u>)	147
3-(1-Chlor-2,2-diphenyläthyl)-[1]benzopyran-4-on (<u>28</u>)	147
2,3-Dihydro-3,3'-methylenbis[1]benzopyran-4-on (<u>30</u>)	148
(4-Oxo-[1]benzopyran-3-yl)-methyltriphenylphosphonium- chlorid (<u>34</u>)	149
3-(2-Phenylvinyl)-[1]benzopyran-4-on (<u>35</u>)	150
1-(2-Hydroxyphenyl)-4,4-diphenyl-3-buten-1-on (<u>37</u>)	150
1-Methylcarbonyloxy-1-(2-methylcarbonyloxyphenyl)- 4,4-diphenyl-1,3-butadien (<u>38</u>)	151
1-(2-Hydroxyphenyl)-4,4-diphenyl-3-buten-1-on-phenyl- hydrazon (<u>39</u>)	152
1-(2-Hydroxyphenyl)-3,4,4-triphenyl-3-buten-1-on (<u>40</u>)	153
1-(2-Hydroxyphenyl)-1-piperidino-4,4-diphenyl-1,3- butadien (<u>41a</u>)	153
1-(2-Hydroxyphenyl)-1-morpholino-4,4-diphenyl-1,3- butadien (<u>41b</u>)	154
1-(2-Methylcarbonyloxyphenyl)-1-piperidino-4,4-di- phenyl-1,3-butadien (<u>42a</u>)	155
1-(2-Methylcarbonyloxyphenyl)-1-morpholino-4,4-di- phenyl-1,3-butadien (<u>42b</u>)	156

1-(2-Methylcarbonyloxyphenyl)-4,4-diphenyl-3-buten-1-on (<u>43</u>)	156
3-(2-Hydroxyphenyl)-4-(2,2-diphenylvinyl)-pyrazol (<u>44</u>)	157
1-Acetyl-3-(2-Methylcarbonyloxyphenyl)-4-(2,2-diphenylvinyl)-pyrazol (<u>45</u>)	157
5-(2-Hydroxyphenyl)-1-phenyl-4-(2,2-diphenylvinyl)-pyrazol (<u>46</u>)	158
2-Methyl-4-(2-hydroxyphenyl)-5-(2,2-diphenylvinyl)-pyrimidin (<u>47</u>)	159
2-Methyl-4-(2-methylcarbonyloxyphenyl)-5-(2,2-diphenylvinyl)-pyrimidin (<u>48</u>)	159
2-Amino-4-(2-hydroxyphenyl)-5-(2,2-diphenylvinyl)-pyrimidin (<u>49</u>)	160
4-(2-Hydroxyphenyl)-3-(2,2-diphenylvinyl)-1H-1,5-benzodiazepin (<u>50a</u>)	161
4-(2-Hydroxy-5-methylphenyl)-3-(2,2-diphenylvinyl)-1H-1,5-benzodiazepin (<u>50b</u>)	161
4-(2-Methylcarbonyloxyphenyl)-3-(2,2-diphenylvinyl)-1H-1,5-benzodiazepin. (<u>51</u>)	162
4-(2-Hydroxyphenyl)-3-(2,2-diphenylvinyl)-1H-1,5-benzodiazepiniumperchlorat (<u>52</u>)	163
10-Hydroxy-4,4-diphenyl-1,4,4a,10a-tetrahydro-pyrano-[4,3-b][1]benzopyran-3-on (<u>54</u>)	163
10-Methylcarbonyloxy-4,4-diphenyl-1,4,4a,10a-tetrahydro-pyrano[4,3-b][1]benzopyran-3-on (<u>55</u>)	164

	Seite
1,4,4-Triphenyl-1,4,4a,10a-tetrahydro-pyrano[4,3-b]- [1]benzopyran-3,10-dion (<u>59</u>)	165
(3-Methoxymethylen-4-oxo-2,3-dihydro-[1]benzopyran- 2-yl)-diphenylelessigsäuremethylester (<u>63</u>)	165
(3-Hydroxymethylen-4-oxo-2,3-dihydro[1]benzopyran- 2-yl)-diphenylelessigsäuremethylester (<u>64</u>)	166
(3-Hydroxymethylen-4-oxo-2,3-dihydro-[1]benzopyran- 2-yl)-diphenylelessigsäureäthylester (<u>65a</u>)	167
(3-Hydroxymethylen-6-methyl-4-oxo-2,3-dihydro-[1]- benzopyran-2-yl)-diphenylelessigsäureäthylester (<u>65b</u>)	167
Ammoniumsalz des (3-Hydroxymethylen-4-oxo-2,3-dihydro- [1]benzopyran-2-yl)-diphenylelessigsäureamids (<u>67a</u>)	168
Ammoniumsalz des (3-Hydroxymethylen-6-methyl-4-oxo 2,3-dihydro-[1]benzopyran-2-yl)-diphenylelessigsäure- amids (<u>67b</u>)	169
4,4-Diphenyl-2,3,4,4a-tetrahydro[1]benzopyrano[3,2-c] - pyridin-3,10-dion (<u>68a</u>)	169
8-Methyl-4,4-diphenyl-2,3,4,4a-tetrahydro[1]benzo- pyrano[3,2-c]pyridin-3,10-dion (<u>68b</u>)	170
2-Methyl-4,4-diphenyl-2,3,4,4a-tetrahydro[1]benzopyrano- [3,2-c]pyridin-3,10-dion (<u>68c</u>)	171
2,8-Dimethyl-4,4-diphenyl-2,3,4,4a-tetrahydro[1]benzo- pyrano[3,2-c]pyridin-3,10-dion (<u>68d</u>)	171
1,4,4-Triphenyl-2,3,4,4a-tetrahydro [1]benzopyrano- [3,2-c]pyridin-3,10-dion (<u>68e</u>)	172
(4-Benzylimino-2,3-dihydro-[1]benzopyran-2-yl)-di- phenylelessigsäureamid (<u>69</u>)	172

	Seite
(4-Oxo-2,3-dihydro-[1]benzopyran-2-yl)-diphenyl-essigsäurebenzylamid (<u>70</u>)	173
(3-Phenylaminomethylen-4-oxo-2,3-dihydro-[1]benzopyran-2-yl)-diphenylessigsäure (<u>72</u>)	174
1-(2-Hydroxyphenyl)-3-phenylamino-2-N-phenylimino-methyl-2-propen-1-on (<u>73</u>)	174
2-Amino-4,4-diphenyl-2,3,4,4a-tetrahydro-[1]benzopyrano[3,2-c]pyridin-3,10-dion (<u>75</u>)	175
(1,4H-1-Phenyl-[1]benzopyrano[4,3-c]pyrazol-4-yl)-diphenylessigsäure (<u>77a</u>)	176
(1,4H-8-Methyl-1-phenyl-[1]benzopyrano[4,3-c]pyrazol-4-yl)-diphenylessigsäure (<u>77b</u>)	176
(1,4H-1-Phenyl-[1]benzopyrano[4,3-c]pyrazol-4-yl)-diphenylessigsäuremethylester (<u>78</u>)	177
(1,4H-1-Phenyl-[1]benzopyrano[4,3-c]pyrazol-4-yl)-diphenylessigsäureäthylester (<u>80</u>)	178
(4H-[1]Benzopyrano[3,4-d]isoxazol-4-yl)-diphenylessigsäure (<u>82</u>)	178
(4H-[1]Benzopyrano[3,4-d]isoxazol-4-yl)-diphenylessigsäuremethylester (<u>83</u>)	179
1-(2-Hydroxyphenyl)-2-cyano-4,4-diphenyl-2-buten-1-on (<u>84</u>)	180
3-Dimethylaminomethylen-[1]benzopyran-4-on (<u>86a</u>)	180
3-Dimethylaminomethylen-2-phenyl-[1]benzopyran-4-on (<u>86b</u>)	181
3-Hydroxymethylen-[1]benzopyran-4-on (<u>87a</u>)	182

	Seite
3-Hydroxymethylen-2-phenyl-[1]benzopyran-4-on (<u>87b</u>)	182
1,4H-4-Phenyl-[1]benzopyran[4,3-c]pyrazol (<u>88</u>)	183
1-Acetyl-4-phenyl-1,4H-[1]benzopyrano[4,3-c]- pyrazol (<u>89</u>)	184
4H-[1]Benzopyrano[3,4-d]isoxazol (<u>90a</u>)	184
4-Phenyl-4H-[1]benzopyrano[3,4-d]isoxazol (<u>90b</u>)	185
3-Diphenylacetyl-[1]benzopyran-4-on (<u>91b</u>)	185
3-(2,2-Diphenyl-1-diphenylacetat-vinyl)-[1]benzo- pyran-4-on (<u>93b</u>)	186
5-Acetyl-4-äthoxy-3,3-diphenyl-3,4-dihydro-2H- pyran-2-on (<u>95</u>)	187
4-Äthoxy-3,3-diphenyl-3,4-dihydro-2,5H-indeno[3,2-b] - pyran-2,5-dion (<u>97</u>)	188
2-(2,2-Diphenylvinyl)-indan-1,3-dion (<u>100</u>)	188
3,3,4-Triphenyl-3,4-dihydro-2,5H-pyrano[3,2-c][1]- benzopyran-2-on (<u>102</u>)	189
3-Benzyliden-4-diphenylmethylen-3,4-dihydro[1]benzo- pyran (<u>103</u>)	190
3-Diphenylmethylcarbonyloxymethylen-2-phenyl-2,3-di- hydro-[1]benzopyran-4-on (<u>104b</u>)	190
4-Dimethylamino-3,3-diphenyl-3,4-dihydro-2,5H-pyrano- [3,2-c][1]benzopyran-2-on (<u>107a</u>)	191
4-Morpholino-3,3-diphenyl-3,4-dihydro-2,5H-pyrano- [3,2-c][1]benzopyran-2-on (<u>107c</u>)	192

8-Diphenylmethylen-8a-dimethylaminomethyl-2,2-di-phenyl-cyclobuta[b][1]benzopyran-1-on (<u>108a</u>)	192
8-Diphenylmethylen-8a-morpholinomethyl-2,2-diphenyl-cyclobuta[b][1]benzopyran-1-on (<u>108c</u>)	193
8-Diphenylmethylen-8a-(2,4-dinitrophenylhydrazino)-methyl-2,2-diphenyl-cyclobuta[b][1] benzopyran-1-on (<u>111</u>)	194
2-Hydroxy-10-diphenylmethylen-4,4-diphenyl-1,2,3,4,4a,10a-hexahydro-10H-[1] benzopyrano[3,2-c]pyridin-3-on (<u>112</u>)	195

Allgemeine Angaben

Meßgeräte

Schmelzpunkte	Gerät nach Linström
UV-Spektren:	Photometer PMQ II (Zeiss) und Modell 25 (Beckman)
IR-Spektren:	Photometer AccuLab 6 (Beckman) und Infracord 247 (Perkin-Elmer)
^1H -NMR-Spektren:	Spektrometer A-60 A und T-60 (Varian)
PFT- ^{13}C -Spektren:	FT-Spektrometer WX-90 (Bruker)
Massenspektren:	Spektrometer CH 7 (Varian)
CHN-Analysen:	CHN-Analyser, Modell 185 (Hewlett und Packard)

Ein Teil der Elementaranalysen wurde im mikroanalytischen Labor I. Beetz, Kronach, durchgeführt.

Schmelzpunkte, Ausbeuten

Schmelzpunkte (in $^{\circ}\text{C}$) wurden nicht korrigiert.

Die Ausbeuten beziehen sich - soweit nicht anders angegeben - auf die einmal umkristallisierte und getrocknete Substanz.

Spektraldaten

Sofern bei den Spektren nichts anderes angegeben ist, gelten folgende Bedingungen:

UV-Spektren: Methanolische Lösungen; KOH = Lösung
in 0,05 N methanolischer KOH,

HCl = Lösung in 0,01 N wäßriger HCl:

In Klammern aufgeführte Werte = $\log \epsilon$

IR-Spektren:

KBr-Preßlinge

^1H -NMR-Spektren:

Lösungen in CDCl_3 . Sämtliche Spektren wurden bei 60 MHz aufgenommen; die Zahlenwerte beziehen sich auf die δ -Skala; TMS als innerer Standard.

PFT- ^{13}C -Spektren:

Alle Spektren wurden bei 22,63 MHz aufgenommen; TMS als innerer Standard. Angabe der chemischen Verschiebung in ppm.

Darstellung der Ausgangsverbindungen

3-Acylchromone

Benzoyl-, Acetyl- und Diphenylacetylchromon nach Haverland ³⁷⁾

Chromon-3-carbaldehyd ^{+) nach Harnisch ¹⁸⁾}

6-Methyl-chromon-3-carbaldehyd nach Nohara und Mitarbeitern ¹⁹⁾

Chromanon-(4) nach a.d.Keller und Zymalkowski ¹¹⁸⁾

Benzylidenacetophenon nach Kostanecki und Rossbach ¹¹⁹⁾

o-Hydroxybenzylidenacetophenon nach Feuerstein und Kostanecki ¹²⁰⁾

Flavanon-(4) nach Löwenbein ¹²¹⁾

Diphenylketen-Chinolin-Addukt (DPK)

Die Herstellung erfolgte in Anlehnung an die von Peglow ³⁸⁾, Taylor ¹²²⁾ und Staudinger ¹²³⁾ beschriebene Vorschrift: 115g (0,5 Mol) Diphenylelessigsäurechlorid wurden in 300 ml Äther gelöst. Zu dieser Lösung wurde unter Eiskühlung und

^{+) Chromon-3-carbaldehyde werden in dieser Arbeit 3-Formylchromone genannt.}

Rühren 50,5g (0,5 Mol) Triäthylamin - gelöst in 50 ml Äther - unter CO_2 -Atmosphäre zugetropft; dann ließ man die Mischung 10 h im Kühlschrank stehen. Nach Absaugen des abgeschiedenen Triäthylaminhydrochlorids wurde das im Äther gelöste DPK mit einem Unterschub von 19,3g (0,15 Mol) Chinolin versetzt und die Ausfällung des Addukts durch Rühren beschleunigt. Nach kurzer Zeit wurde der Niederschlag abgesaugt und mit Petroläther gewaschen. Schmp. 118° (Lit.²¹): 120°), Ausb. 112g (86,2%).

Alle Lösungsmittel und Reagenzien müssen wasserfrei sein.

Allgemeine Arbeitsvorschriften

Methode I: Herstellung von δ -Lactonen und anderen Umsetzungsprodukten mit DPK:

10 mmol Carbonylkomponente (wenn nicht anders angegeben) wurden mit 2,6g (5 mmol) DPK-Chinolin-Addukt verrieben und im Ölbad bei 130° unter CO₂-Atmosphäre solange erhitzt, bis die entstandene homogene Schmelze zu kristallisieren begann (1 - 18h). Wenn nicht anders angegeben, wurde nach dem Erkalten der Schmelzkuchen mit Äthanol versetzt. Die sich an der Oberfläche bildenden Kristalle wurden kontinuierlich abgesaugt, gesammelt und umkristallisiert.

Methode II: Herstellung von Phenylestern:

1,0g des Phenols wurde mit 5,0 ml Acetanhydrid und 15,0 ml Pyridin versetzt und 2 h auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Die Lösung wurde dann unter Rühren in 400 ml Wasser gegossen und mehrere Tage stehengelassen. Das oft schmierig ausfallende Rohprodukt wurde mit Äthanol verrieben und daraus umkristallisiert.

Methode III: Herstellung von heterocyclischen Verbindungen aus 9:

2 mmol 9 wurden in 10 ml Äthanol gelöst und mit der jeweils angegebenen Menge Amin bzw. Aminsalz

versetzt. Nach Zugabe von 2 ml 3N NaOH wurde 2 - 10 h unter Rückfluß erhitzt. Die abgekühlte Lösung wurde mit 10 ml Äthanol verdünnt und 3N HCl auf p_H 5 gebracht. Unter ständigem Rühren wurden dann durch vorsichtige Zugabe von Wasser die Umsetzungsprodukte ausgefällt und aus den angegebenen Lösungsmitteln umkristallisiert.

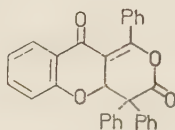
Methode IV: Herstellung von Carbonsäuremethylestern:

1 mmol der zu veresternden Carbonsäure wurde in Äther gelöst oder suspendiert und unter Rühren mit einem Überschuß einer ätherischen Diazomethanlösung versetzt. Nach Entfärben der Lösung wurde der überschüssige Äther abgedampft. Der Rückstand wurde nach der jeweils beschriebenen Methode aufgearbeitet.

Methode V: Herstellung von Lactamen:

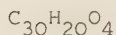
1 mmol Lacton wurde in 30 ml Eisessig unter Erwärmen gelöst und mit ca 0,3g Aminsatz versetzt. Nach 3 h Erhitzen unter Rückfluß wurde die Lösung mit 15 ml Äthanol verdünnt, und unter ständigem Rühren wurde das Lactam mit Wasser ausgefällt.

1,4,4-Triphenyl-4,4a-dihydro-pyrano[4,3-b][1]benzo-
pyran-3,10-dion (3)



Nach Methode I aus 2,6g (10 mmol) 3-Benzoylchromon, Reaktionszeit: 7 h.

Farblose Kristalle aus Äthanol vom Schmp. 225° (Lit.³⁸): 227° ,
Ausb. 1,2g (27%)



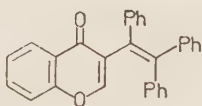
Ber. C 81,07 H 4,54

Mol.-Masse 444,5

Gef. C 81,30 H 4,33

Mol.-Masse 444 (ms)

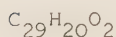
3-(1,2,2-Triphenylvinyl)-[1]benzopyran-4-on (4)



2,5g (10 mmol) 3-Benzoylchromon, 2,6g (5 mmol) DPK-Addukt
und 10 Tropfen Chinolin wurden im Ölbad 7 h unter CO_2 -Atmosphäre auf 190° erhitzt. Die erkaltete Schmelze wurde mit
Äther versetzt, die entstandenen Kristalle abgesaugt und
zunächst aus Dipropylamin umkristallisiert. Erneute Umkristallisation aus Äthanol ergab reines 4.

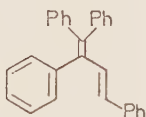
Farblose Kristalle vom Schmp. 240° (Lit.³⁸): 241° ,

Ausb. 2,04g (51%)



Ber.	C 86,98	H 5,03	Mol.-Masse 400,5
Gef.	C 86,87	H 5,21	Mol.-Masse 400 (ms)

1,1,2,4-Tetraphenyl-1,3-butadien (6)



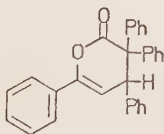
2,1g (10 mmol) Benzylidenacetophenon und 2,6g (5 mmol) DPK-Addukt wurden mit 10 Tropfen Chinolin versetzt und unter CO_2 -Atmosphäre 5 h bei 150° erhitzt. Die erkaltete Schmelze kristallisierte beim Behandeln mit Äthanol.

Farblose Kristalle aus Acetonitril vom Schmp. 147° (Lit.³⁾: $149-150^\circ$), Ausb. 2,24g (62,6%)

$\text{C}_{28}\text{H}_{22}$

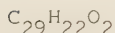
Ber.	C 93,81	H 6,18	Mol.-Masse 358,5
Gef.	C 93,35	H 6,04	Mol.-Masse 358 (ms)

3,3,4,6-Tetraphenyl-3,4-dihydro-2H-pyran-2-on (7)



Nach Methode I aus 2,1g (10 mmol) Benzylidenacetophenon, Reaktionszeit 2 h, Ölbadtemperatur 110° . Nach dem Aufarbeiten

mit Äthanol entstand ein Gemisch aus 6 und 7. Zur Trennung und Reindarstellung von 7 wurde mehrmals mit wäßrigem Äthanol umkristallisiert. Farblose Kristalle vom Schmp. 190° (Lit.³⁾: 189°), Ausb. 0,6 g (14,9%).



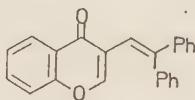
Ber. C 86,54 H 5,51

Mol.-Masse 402,5

Gef. C 86,12 H 5,38

Mol.-Masse 402 (ms)

3-(2,2-Diphenylvinyl)-[1]benzopyran-4-on (9a)



- a) 1,74 g (10 mmol) 3-Formylchromon (8a), 2,6 g (5 mmol) DPK-Chinolin-Addukt und 5 Tropfen Chinolin wurden im Ölbad 3 h unter CO_2 -Atmosphäre auf 180° und dann 1 h auf 200° erhitzt. Die erkaltete Schmelze wurde mit Äther versetzt. An der Oberfläche bildeten sich Kristalle, die abgesaugt und aus wäßrigem Äthanol umkristallisiert wurden. Farbloses, amorphes Pulver vom Schmp. 145° (Lit¹⁷⁾: $144\text{--}146^{\circ}$), Ausb. 1,04 g (32%)
- b) 0,37 g (10 mmol) 14a wurden mit 10 ml Diäthylamin 3 h rückfließend erhitzt. Beim Abkühlen fiel ein hellgelber Niederschlag aus, der aus nahezu reinem 9a bestand und abgesaugt wurde. Ausb. 0,23 g (69,8%).

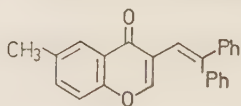
- c) Aus 3,6 g (10 mmol) 14a und 40 ml Diäthylamin entstand nach 3 h rückfließendem Erhitzen nahezu quantitativ 18a. 2,2 g 18a wurden dann mit 50 ml Äthanol 4 h unter Rückfluß erhitzt. Aus der heißen Lösung wurde durch Zugabe von Wasser 9a ausgefällt. Ausb. 2,01 g (62%).
- d) 0,157 g (0,5 mmol) 37 wurden mit 0,5 ml DMFA 3 h unter Rückfluß erhitzt. Die Lösung wurde i.Vak. eingengt und der schmierige Rückstand mit wäßrigem Äthanol verrieben. Die dabei entstandenen Kristalle wurden abgesaugt und umkristallisiert. Ausb. 0,086 g (53%)
- e) 0,36 g (1 mmol) 28 wurden 1 h mit 10 ml Triäthylamin erhitzt. Nach Abfiltrieren des Triäthylaminsalzes wurde die Lösung eingengt und der schmierige Rückstand mit Äther verrieben. Die entstandenen Kristalle bestanden aus reinem 9a. Ausb. 0,23 g (71%).
- f) 1,07 g (3 mmol) 21 wurden mit 1,0 g DMFA 30 min am Rückfluß erhitzt; dabei schied sich aus der bei Raumtemperatur klaren Lösung bei 40° Badtemperatur ein kristalliner Niederschlag ab, der sich beim weiteren Erwärmen unter Rotfärbung auflöste. Diese rote Flüssigkeit wurde i.Vak. eingengt und der schmierige Rückstand über Nacht stehen gelassen. Beim Verreiben mit wenig Äthanol entstanden leicht rosa gefärbte Kristalle, die beim Umkristallisieren reines 9a ergaben. Ausb. 0,3 g (32,1%).
- g) Zu 20 ml trockenem DMSO wurden unter Stickstoff-Atmosphäre 0,012 g (5 mmol) NaH gegeben, die Mischung wurde

langsam auf 80° erwärmt bis die Wasserstoffentwicklung abgeklungen war; nach Abkühlen auf 40° wurden 0,228 g (0,5 mmol) 34, gelöst in DMSO, zugetropft und 10 min bei Raumtemperatur gerührt. Diese Lösung wurde mit 0,09 g (0,5 mmol) Benzophenon (gelöst in DMSO) versetzt und über Nacht bei Raumtemperatur weitergerührt. Nach Hydrolyse mit Eiswasser-Salzsäure entstand ein brauner, schmieriger Rückstand, der schichtchromatographisch (Laufmittel: Petroläther/Essigester 8:2) aufgetrennt wurde. Ausb. 0,02 g (12,3%).

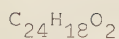
C₂₃H₁₆O₂

Ber.	C 85,16 H 4,97	Mol.-Masse 324,4
Gef.	C 85,07 H 4,93	Mol.-Masse 324 (ms)
UV:	200 (4,80) 224 (4,61) 277 (4,53) 304 (4,44) nm	

6-Methyl-3-(2,2-diphenylvinyl)-[1]benzopyran-4-on (9b)

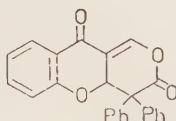


- a) Herstellung analog 9a (Methode a) aus 1,88 g (10 mmol) 8b und 2,6 g (5 mmol) DPK-Chinolin-Addukt.
Farblose Kristalle vom Schmp. 138° (Äthanol/Wasser),
Ausb. 0,92 g (27,2%).
- b) Herstellung analog 9a (Methode c) aus 0,26 g (0,5 mmol) 18b und 20 ml Äthanol. Ausb. 0,05 g (29%).

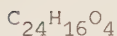


Ber.	C 85,18 H 5,36	Mol.-Masse 338,4
Gef.	C 85,29 H 5,10	Mol.-Masse 338 (ms)
UV:	227 (4,47), 285 (4,41), 305 (4,26) Sch nm	
IR:	3060, 3020, 2920, 1640, 1620 cm^{-1}	
NMR:	8,1 (1H, breites s), 7,0-7,9 (14H,m), 2,5 (3H,s)	

4,4-Diphenyl-4,4a-dihydro-pyrano[4,3-b][1]benzopyran-
3,10-dion (14a)

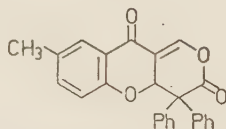


Nach Methode I aus 1,74 g (10 mmol) 8a, Reaktionszeit
ca 3 h. Farblose Kristalle aus Acetonitril vom Schmp. 201°,
Ausb. 2,24 g (60,9%)



Ber.	C 78,25 H 4,38	Mol.-Masse 368,4
Gef.	C 78,47 H 4,33	Mol.-Masse 368 (ms)
UV(MeOH):	285 (4,00), 345 (3,09) nm	
(Dioxan):	276 (4,24), 340 (3,74) nm	

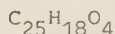
8-Methyl-4,4-diphenyl-4,4a-dihydro-pyrano[4,3-b][1]benzo-
pyran-3,10-dion (14b)



Nach Methode I aus 1,88g (10 mmol) 8b, Reaktionszeit 5 h.

Die Aufarbeitung erfolgte analog 14a.

Farblose Kristalle vom Schmp. 192° (Acetonitril), Ausb.
2,1 g (54,9%).



Ber. C 78,52 H 4,74

Mol.-Masse 382,4

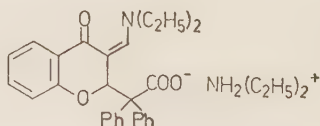
Gef. C 78,60 H 4,79

Mol.-Masse 382 (ms)

UV(MeOH): 209, 279, 353 nm

(KOH): 215, 230 Sch, 356 nm

Diäthylammoniumsalz der (3-Diäthylaminomethylen-4-oxo-
2,3-dihydro-[1]benzopyran-2-yl)-diphenylelessigsäure (18a)



a) Herstellung nach Methode I aus 1,74 g (10 mmol) 8a,

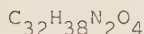
Reaktionszeit 3 h. Die erkaltete Schmelze wurde mit Di-
äthylamin versetzt und eine Woche bei Raumtemperatur ste-
hengelassen. Dabei ging ein Teil der Schmelze in Lösung,
der Rest wandelte sich in einen kristallinen Rückstand

um, der nach Absaugen mehrmals mit Äther gewaschen wurde.

Schmp. des gelben, amorphen Pulvers: 137°,

Ausb. 2,05 g (39,9%).

b) 3,68 g (10 mmol) 14a und 40 ml Diäthylamin wurden 3 h unter Rückfluß erhitzt; der voluminös ausgefallene Niederschlag von nahezu reinem 18a wurde abgesaugt und mit Äther gewaschen. Ausb. 4,47 g (87%)



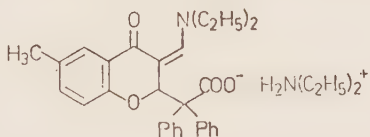
Ber. C 74,68 H 7,44 N 5,44 Mol.-Masse 514,7

Gef. C 74,50 H 6,98 N 5,46 Mol.-Masse 324 (ms)

UV(MeOH): 219 (4,31), 327 (3,76), 382 (4,14) nm

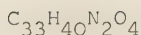
(HCl): 217 (4,15), 302 (3,66), 374 (3,75) nm

Diäthylammoniumsalz der (3-Diäthylaminomethylen-6-methyl-4-oxo-2,3-dihydro-[1]benzopyran-2-yl)-diphenyllessigsäure (18b)



a) Herstellung analog 18a (Methode a) aus 1,88 g (10 mmol) 8b. Gelbes Pulver vom Schmp. 143°, Ausb. 1,8 g (34,1%).

b) Herstellung analog 18a (Methode b) aus 0,38 g (1 mmol) 14b und 10 ml Diäthylamin. Das gelbe Pulver vom Schmp. 143° wurde mit Äther gewaschen, Ausb. 0,47 g (89%)



Ber. C 74,97 H 7,63 N 5,30 Mol.-Masse 528,7

Gef. C 74,92 H 7,46 N 5,39 Mol.-Masse 338 (ms)

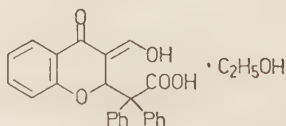
UV(MeOH): 222 (4,35), 338 (3,86), 388 (4,14) nm

(HCl): 220 (4,23), 314 (3,66), 383 (3,74) nm

IR: 3100-2000, 1640, 1615 cm^{-1}

NMR: 8,1 (1H,s), 6,7-7,8 (14H,m), 6,5 (2H,m,D₂O-Aust.),
3,2-3,7 (2H,m), 2,6 (6H,q), 2,1 (3H,s), 1,1 (12H,t)

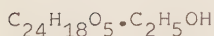
(3-Hydroxymethylen-4-oxo-2,3-dihydro-[1]benzopyran-2-yl)-
diphenyllessigsäure (20)



a) 0,37 g (1 mmol) 14a wurden mit 20 ml Diäthylamin 2 h unter Rückfluß erhitzt. Das überschüssige Diäthylamin wurde i.Vak. eingeengt und der schmierige Rückstand in Äther aufgenommen. Die Ätherlösung wurde mit Wasser gewaschen und diente der Herstellung von 9a. Die wäßrige Lösung wurde mit 3N H₂SO₄ angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Nach Trocknen über Natriumsulfat und Abdampfen des Äthers kristallisierte der schmierige Rückstand nach Verreiben mit wenig wäßrigem Äthanol nach einigen Tagen. Gelbe Kristalle vom Schmp. 114° (Äthanol/Wasser), Ausb. 0,08 g (18,5%).

b) 0,51 g (1 mmol) 18a wurden auf 30 ml 3N HCl gestreut und über Nacht stehengelassen. Die Mischung wurde mit Chloroform ausgeschüttelt. Die Chloroform-Phase wurde nach Trocknen über Natriumsulfat i.Vak. eingeeengt. Der Rückstand kristallisierte beim Verreiben mit wäßrigem Äthanol. Ausb. 0,11 g (25,5%).

c) 0,74 g (2 mmol) 14a wurden in 30 ml Tetrahydrofuran unter Erwärmen gelöst und nach Zugabe von 30 Tropfen Eisessig 12 h unter Rückfluß erhitzt. Die Lösung wurde im Vak. weitgehend eingeeengt; der Rückstand wurde in Äther aufgenommen, zunächst mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung, dann mit Chloroform/Schwefelsäure ausgeschüttelt. Nach Trocknen der Chloroformschicht über Natriumsulfat und Abdampfen blieb ein Rückstand, der wieder mit wäßrigem Äthanol verrieben wurde. Ausb. 0,195 g (22,6%).



Ber. C 72,21 H 5,59

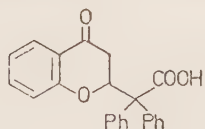
Mol.-Masse 432,5

Gef. C 71,91 H 5,21

Mol.-Masse 342 (ms,

$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, -\text{CO}_2$)

(4-Oxo-2,3-dihydro-[1]benzopyran-2-yl)-diphenylelessigsäure (21)



a) 0,74 g (2 mmol) 14a wurden in 30 ml THF gelöst und mit 30 Tropfen 3N Schwefelsäure versetzt. Nach 15 h Erhitzen unter

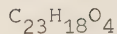
Rückfluß wurde das Lösungsmittel i.Vak eingeeengt, der schmierige Rückstand in Äther aufgenommen und mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung ausgeschüttelt. Das dabei in der Wasserphase ausfallende Natrium-Salz wurde auf einer Glasfritte abgesaugt. Schmp. 178° .

Das Natrium-Salz wurde in Wasser/Schwefelsäure suspendiert und mit Chloroform ausgeschüttelt. Nach Trocknen der Chloroform-Lösung über Natriumsulfat und Abdestillieren des Lösungsmittels blieb ein kristalliner Rückstand, der aus wäßrigem Äthanol umkristallisiert wurde.

Farblose Kristalle vom Schmp. 193° , Ausb. 0,44 g (61,3%)

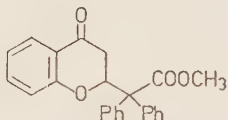
b) 0,51 g (1 mmol) 18a wurden in Methanol gelöst und mit stark saurem Ionenaustauscher (Lewasorp^R Ac 10 H) 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abfiltrieren des Ionenaustauschers und Einengen des Lösungsmittels blieb 21 als kristalliner Rückstand zurück. Ausb. 0,18 g (50,2%)

c) 0,51 g (1 mmol) 18a wurden in 20 ml Chloroform gelöst und unter Zusatz von 3 ml 3N H₂SO₄ 2 h zum Rückfluß erhitzt. Die Chloroformlösung wurde mehrmals mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und abgedampft. Der kristalline Rückstand bestand aus fast reinem 21. Ausb. 0,19 g (53%)

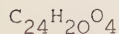


Ber.	C 77,08 H 5,06	Mol.Masse 358,4
Gef.	C 77,14 H 5,18.	Mol.Masse 314 (ms, M ⁺ -44)
UV:	218 (4,37), 247 (3,99), 314 (3,57) nm	

(4-Oxo-2,3-dihydro-[1]benzopyran-2-yl)-diphenylelessigsäure-
methylester (22)

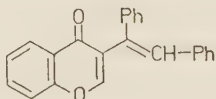


- a) 0,76 g (2 mmol) Natriumsalz von 21 wurden in 20 ml wäßrigem Methanol suspendiert und unter ständigem Rühren und Kühlen mit 2 ml Dimethylsulfat versetzt. Nach 1 h wurde zur Entfernung des überschüssigen Dimethylsulfats 30 min am Wasserbad erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde mit Eiswasser unter Rühren ein Niederschlag ausgefällt, der aus wäßrigem Methanol umkristallisiert wurde. Farblose Kristalle vom Schmp. 118°, Ausb. 0,26 g (35,3%)
- b) 0,25 g (2 mmol) 18a wurden in 20 ml wäßrigem Aceton gelöst und unter Kühlen und Rühren mit 2 ml Dimethylsulfat versetzt. Weitere Aufarbeitung wie oben. Ausb. 0,097 g (26%).
- c) nach Methode IV, aus 0,36 g (1 mmol) 21. Der schmierige Rückstand wurde beim Verreiben mit wenig Methanol kristallin. Ausb. 0,21 g (56,4%).



Ber.	C 77,40	H 5,41	Mol.-Masse 372,4
Gef.	C 78,16	H 5,17	Mol.-Masse 372 (ms)
UV:	224 (4,08), 248 Sch (3,88), 279 (3,40), 318 (3,64) nm		
IR:	3075, 2945, 1730, 1695, 1610 cm^{-1}		
NMR:	7,9 (1H,dd), 6,9-7,7 (13H,m), 5,95 (1H,m), 3,8 (3H,s), 2,1-3,0 (2H,m)		

3-(1,2-Diphenylvinyl)-[1]benzopyran-4-on (25)



a) 0,684 g (2 mmol) Chromonyl-3-carbinol ³⁷⁾ 24 wurden in Benzol gelöst, mit 0,1 g p-Toluolsulfonsäure versetzt und 3 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen des Benzols i.Vak. wurde der feste Rückstand zweimal aus wäßrigem Äthanol umkristallisiert, ohne das entstandene Gemisch aus 9a und 25 trennen zu können.

Rohausbeute 0,34 g (52%).

0,11 g dieses Gemisches wurden auf 10 Kieselgel-Dünnschichtplatten getrennt (Laufmittel: Petroläther-Essigester 8:2). Der untere Fleck wurde ausgekratzt, und das Kieselgel mit Chloroform eluiert. Dabei wurden 19 mg (17,6%) reines 25 isoliert. Farblose Kristalle vom Schmp. 144°.

b) analog 9a (Methode g) aus 0,12 g (50 mmol) NaH, 20,0 ml DMSO, 1,94 g (50 mmol) Benzyltriphenylphosphoniumchlorid ⁵⁰⁾ 26 und 1,25 g (50 mmol) 3-Benzoylchromon.

Nach Hydrolyse mit Eiswasser entstand ein brauner, schmieriger Rückstand, der nach schichtchromatographischer Reinigung (Kieselgel, Laufmittel: Petroläther-Essigester 8:2) 0,017 g 25 (1%) ergab.

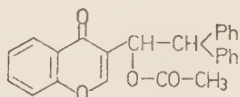
$C_{23}H_{16}O_2$

Ber. Mol.-Masse 324,4

Gef. Mol.-Masse 324 (ms)

UV: 219 (4,39), 289 (4,12) nm

3-(1-Acetat-2,2-diphenyläthyl)-[1]benzopyran-4-on (27)



1,026 g (3 mmol) Chromonyl-3-carbinol 24 ³⁷⁾ wurden mit 20 ml Acetanhydrid 3 h rückfließend erhitzt. Die erkaltete Mischung wurde mit 20 ml Äthanol verdünnt und unter Rühren in eine 10%ige Salzsäure-Eismischung gegossen. Der feste Niederschlag wurde abgesaugt und aus wäßrigem Äthanol umkristallisiert.

Farblose Kristalle vom Schmp. 165°, Ausb. 0,52 g (45,1%).

C₂₅H₂₀O₄

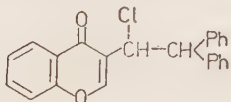
Ber.	C 78,11 H 5,24	Mol.-Masse 384,4
Gef.	C 77,17 H 5,05	Mol.-Masse 384 (ms)

UV(MeOH): 220 (4,68), 305 (3,96) nm

IR: 3050, 1720, 1640, 1605 Sch cm⁻¹

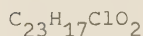
NMR: 8,25 (1H,dd), 7,75 (1H,s), 7,0-7,7 (13H,m),
6,6 (1H,d,J=9Hz), 5,2 (1H,d,J=9Hz), 2,0 (3H,s)

3-(1-Chlor-2,2-diphenyläthyl)-[1]benzopyran-4-on (28)



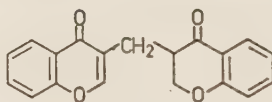
0,68 g (2 mmol) 24 ³⁷⁾ wurden mit 2 ml Thionylchlorid 1 h erhitzt. Nach Entfernen des überschüssigen Thionylchlorids i.Vak. entstand ein roter, schmieriger Rückstand, der mit

Petroläther verrieben wurde. Dabei bildeten sich farblose Kristalle, die aus Äthanol/Wasser umkristallisiert wurden. Schmp. 160^o, Ausb. 0,4 g (55,5%).



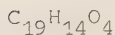
Ber. C 76,56 H 4,75 Cl 9,82 Mol.-Masse 360,8
 Gef. C 76,58 H 4,82 Cl 9,79 Mol.-Masse 360 (ms)
 UV(MeOH): 224 (4,31), 299 (3,71) nm
 (KOH): 218 (4,18), 269 Sch (3,97) nm
 IR: 3045, 1640, 1620 Sch, 1610 Sch cm⁻¹
 NMR: 8,3 (1H,dd), 7,95 (1H,s), 6,7-7,9 (13H,m)^a, 6,05
 (1H,d,J=10Hz), 4,95 (1H,d,J=10Hz)

2,3-Dihydro-3,3'-methylenbis[1]benzopyran-4-on (30)



0,87 g (5 mmol) Formylchromon (8a) wurden in 10 ml Diglyme gelöst. Zu dieser Lösung wurden 0,4 g (10 mmol) Natriumborhydrid, gelöst in 5 ml Diglyme, zugetropft. Die Mischung wurde dann bei Raumtemperatur 15 h gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i.Vak. erstarrte der schmierige Rückstand beim Verreiben mit wäßrigem Äthanol.

Farblose Kristalle vom Schmp. 114^o (Lit⁵⁵): 114-115^o), Ausb. 0,1 g (6,5%)

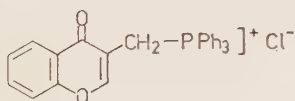


Ber. C 74,45 H 4,60 Mol.-Masse 306,3
 Gef. C 74,10 H 4,29 Mol.-Masse 306 (ms)

IR: 1680, 1635, 1610 cm^{-1}

NMR: 8,0 (1H,s), 6,8-8,3 (8H,m), 4,0-4,8 (2H,m),
2,6-3,4 (3H,m)

(4-Oxo-[1]benzopyran-3-yl)-methyltriphenylphosphonium-
chlorid (34)



0,194 g (1 mmol) 3-Chlormethylchromon^{57,58)} und 0,26 g (1 mmol)

Triphenylphosphin wurden im Ölbad bei 150° 2 h erhitzt.

Der erkaltete, schmierige Rückstand wurde mit Äther ver-
rieben. Die dabei entstandenen Kristalle wurden abgesaugt
und mit Äther gewaschen.

Farblose Kristalle vom Schmp. 240°, Ausb. 0,25 g (55%)

$\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{ClO}_2\text{P}$

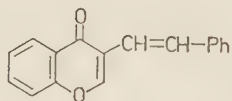
Ber. Mol.-Masse 456,9

Gef. Mol.-Masse 456 (ms)

UV(EtOH): 212 Sch, 224, 299 nm

(KOH): 212, 245 Sch, 290 Sch nm

3-(2-Phenylvinyl)-[1]benzopyran-4-on (35)



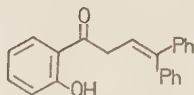
Herstellung analog 9a (Methode g) aus 0,228 g (5 mmol) 34 und 0,05 g (5 mmol) Benzaldehyd. Nach schichtchromatographischer Trennung farblose Kristalle vom Schmp. 75^o, Ausb. 0,01 g (8,04%).

C₁₇H₁₂O₂

Ber. Mol.-Masse 248,3

Gef. Mol.-Masse 248 (ms)

1-(2-Hydroxyphenyl)-4,4-diphenyl-3-buten-1-on (37)

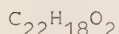


a) 0,37 g (1 mmol) 14a wurden in 20 ml Dioxan gelöst und mit einer Mischung aus 1,5 g KOH - gelöst in 2 ml Wasser - und 10 ml Äthanol versetzt. Nach 5 h Erhitzen unter Rückfluß wurde die erkaltete Lösung mit 3N HCl neutralisiert, filtriert und i.Vak. zur Trockne eingeeengt. Der Rückstand wurde mehrmals mit Wasser gewaschen und aus 70%igem Äthanol umkristallisiert.

Farblose Kristalle vom Schmp. 105^o, Ausb. 0,11 g (35%)

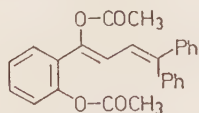
b) 0,324 g (1 mmol) 9a wurden in 20 ml Äthanol gelöst und mit 10 ml 3N KOH versetzt. Diese Mischung wurde 4 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Neutralisieren mit 3N HCl wurde die Lösung unter ständigem Rühren auf Eiswasser gegossen; das ausgefallene 37 wurde aus verdünntem Äthanol umkristallisiert. Ausb. 0,14 g (44,5%).

c) 0,38 g 41a oder b (1 mmol) wurden mit 20 ml 3N HCl unter Rühren solange rückfließend erhitzt, bis der gelbe Bodensatz farblos geworden war (nach ca. 2 h). Nach Absaugen und Umkristallisieren wurden 0,21 g (67%) 37 erhalten.

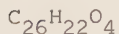


Ber.	C 84,05	H 5,77	Mol.-Masse 314,4
Gef.	C 83,69	H 5,50	Mol.-Masse 314 (ms)
UV(MeOH): 205 (4,06), 252 (4,37), 322 (3,72) nm			
(KOH): 204 (4,60), 320 Sch (3,79), 390 (4,31) nm			

1-Methylcarbonyloxy-1-(2-methylcarbonyloxyphenyl)-4,4-diphenyl-1,3-butadien (38)



Nach Methode II aus 1,0 g 37. Farblose Kristalle vom Schmp. 86° (Äthanol), Ausb. 0,53 g (41,9%).

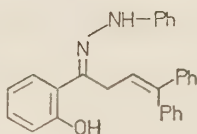


Ber.	C 78,37	H 5,57	Mol.-Masse 398,5
Gef.	C 78,44	H 5,79	Mol.-Masse 398 (ms)

UV(MeOH): 210 (4,25), 239 (4,29), 321 (4,59) nm

(KOH): 218, 389 nm

1-(2-Hydroxyphenyl)-4,4-diphenyl-3-buten-1-on-phenyl-
hydrazon (39)

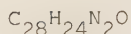


a) 12,0 ml einer 10%igen KOH-Lösung wurden mit 0,43 g (4 mmol) Phenylhydrazin versetzt und auf 50° erwärmt. Zu dieser Lösung wurden 0,37 g (1 mmol) 14a hinzugefügt und 4 h bei 50° weitergerührt. Danach wurde das Reaktionsprodukt in eine Mischung von 30 ml 15%ige HCl, 1,2 ml Äthanol und 8 g Eis gegossen. Aus dem etwas schmierigen Rückstand ließ sich durch Umkristallisieren aus verdünntem Äthanol 39 in hellbraunen Kristallen isolieren.

Schmp. 151°, Ausb. 0,12 g (29,7%)

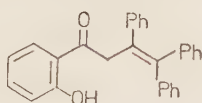
b) analog Vorschrift a) aus 0,32 g (1 mmol) 9a.

Ausb. 0,08 g (19,8%)



Ber.	C 83,14	H 5,98	N 6,93	Mol.-Masse 404,5
Gef.	C 82,8	H 5,71	N 6,45	Mol.-Masse 404 (ms)

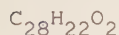
1-(2-Hydroxyphenyl)-3,4,4-triphenyl-3-buten-1-on (40)



0,8 g (2 mmol) 4 wurden in 20 ml Dioxan/Äthanol (1:1) gelöst und mit 10 ml 40%iger KOH-Lösung versetzt. Nach 16 h Erhitzen unter Rückfluß wurde die Lösung am Rotationsverdampfer eingeeengt und der Rückstand mit salzsaurem Eiswasser verrieben.

Farblose Kristalle vom Schmp. 189° (Lit ³⁸): 189°),

Ausb. 0,4 g (51,3%)



Ber. C 86,20 H 5,64

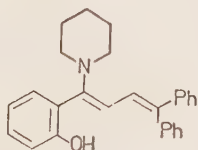
Mol.-Masse 390,5

Gef. C 86,42 H 5,40

Mol.-Masse 390 (ms)

NMR: 12,3 (1H,s,D₂O-Aust.), 6,6-7,7 (19H,m), 4,25 (2H,s)

1-(2-Hydroxyphenyl)-1-piperidino-4,4-diphenyl-1,3-buta-
dien (41a)



a) 1,1 g (3 mmol) 14a wurden mit 8,5 g (100 mmol) Piperidin 3 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen des überschüssigen Piperidins i.Vak. wurde der schmierige Rückstand mit Methanol verrieben. Die dabei entstandenen gel-

ben Kristalle wurden abgesaugt und aus Acetonitril umkristallisiert. Schmp. 161° , Ausb. 0,82 g (71,7%).

b) 0,65 g (2 mmol) 9a wurden mit Piperidin nach obiger Methode umgesetzt. Ausb. 0,41 g (53,8%)

$C_{27}H_{27}NO$

Ber. C 85,00 H 7,13 N 3,67 Mol.-Masse 381,5

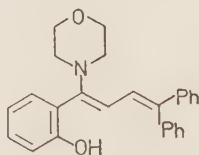
Gef. C 85,06 H 6,83 N 3,52 Mol.-Masse 381 (ms)

UV(MeOH): 230 (4,20), 342 (4,43) nm

(KOH): 230 (4,20), 352 (4,32) nm

IR: 3450, 3035, 2950, 2830, 1615 Sch, 1590 cm^{-1}

1(2-Hydroxyphenyl)-1-morpholino-4,4-diphenyl-1,3-butadien (41b)



a) analog 41a aus 14a mit 8,7 g (100 mmol) Morpholin; der Rückstand wurde mit Äthanol verrieben.

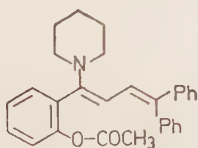
Gelbliche Kristalle aus Acetonitril vom Schmp. 198° , Ausb. 0,76 g (66,1%).

b) analog 41a aus 9a mit 8,7 g Morpholin. Ausb. 0,35 g (45,7%)

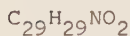


Ber.	C 81,43	H 6,57	N 3,65	Mol.-Masse 383,5
Gef.	C 81,38	H 6,36	N 3,75	Mol.-Masse 383 (ms)
UV:	213 (3,69), 233 Sch (3,59), 340 (3,84) nm			
IR:	2960, 2850, 1605, 1590 cm^{-1}			
NMR:	6,5-7,8 (15H,m), 5,8 (1H,d,J=12Hz), 3,4-3,9 (4H,m) 2,6-3,0 (4H,m)			

1-(2-Methylcarbonyloxyphenyl)-1-piperidino-4,4-diphenyl-
1,3-butadien (42a)

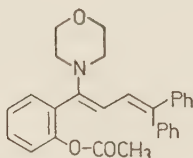


Nach Methode II aus 1,0 g 41a. Gelbe Kristalle vom Schmp.
145° (Äthanol), Ausb. 0,61 g (55%)

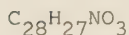


Ber.	C 82,24	H 6,90	N 3,31	Mol.-Masse 423,6
Gef.	C 82,47	H 6,85	N 3,39	Mol.-Masse 423 (ms)
UV:	212 (4,35), 228 Sch (4,21), 351 (4,46) nm			

1-(2-Methylcarbonyloxyphenyl)-1-morpholino-4,4-diphenyl-
1,3-butadien (42b)

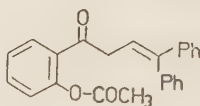


Nach Methode II aus 1,0 g 41b. Gelbliche Kristalle vom Schmp. 125° (Äthanol), Ausb. 0,55 g (49,6%).

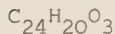


Ber.	C 79,03	H 6,40	N 3,29	Mol.-Masse 425,5
Gef.	C 79,56	H 6,42	N 3,31	Mol.-Masse 425 (ms)

1-(2-Methylcarbonyloxyphenyl)-4,4-diphenyl-3-buten-1-on (43)



0,4 g (1 mmol) 42a oder b wurden unter Erwärmen in Äthanol gelöst, mit 10 Tropfen 3N HCl angesäuert und solange zum Sieden erhitzt, bis die gelbe Farbe der Lösung in orange umgeschlagen hatte. Dann wurde sofort unter ständigem Rühren Wasser zugegeben; 43 schied sich in farblosen Kristallen vom Schm. 85° (Äthanol/Wasser) ab. Ausb. 0,13 g (36,5%).

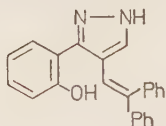


Ber.	C 80,88	H 5,66	Mol.-Masse 356,4
Gef.	C 80,88	H 5,63	Mol.-Masse 356 (ms)

UV(MeOH): 246 (4,38), 298-320 (3,34) nm

(KOH): 225 (4,31), 236-306 (3,87), 388 (4,16) nm

3-(2-Hydroxyphenyl)-4-(2,2-diphenylvinyl)-pyrazol (44)



Nach Methode III aus 0,65 g (2 mmol) 9a und 0,8 g (4 mmol) einer 25 proz. Hydrazinhydrat-Lösung, Reaktionszeit 1 h.

Farblose Kristalle vom Schmp. 105° (Acetonitril),

Ausb. 0,53 g (78,4%)

C₂₃H₁₈N₂O

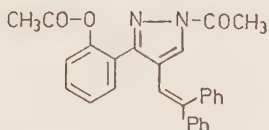
Ber. C 81,63 H 5,76 N 8,28 Mol.-Masse 338,4

Gef. C 80,92 H 5,30 N 8,10 Mol.-Masse 338 (ms)

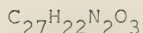
UV(MeOH): 198 (4,64), 300 (4,22) nm

(KOH): 198 (4,21), 300 (4,09), 530 (4,07) nm

1-Acetyl-3-(2-Methylcarbonyloxyphenyl)-4-(2,2-diphenyl-
vinyl)-pyrazol (45)

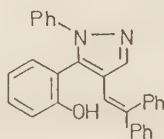


Nach Methode II aus 1,0 g 44. Farblose Kristalle vom Schmp. 134° (Äthanol), Ausb. 0,32 g (25,6%).



Ber.	C 76,76	H 5,25	N 6,63	Mol.-Masse 422,5
Gef.	C 76,60	H 5,16	N 6,69	Mol.-Masse 422 (ms)

5-(2-Hydroxyphenyl)-1-phenyl-4-(2,2-diphenylvinyl)-
pyrazol (46)



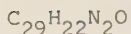
a) nach Methode III aus 0,65 g (2 mmol) 9a und 0,43 g (4 mmol) Phenylhydrazin, Reaktionszeit 3 h.

Farblose Kristalle vom Schmp. 154° (Acetonitril),

Ausb. 0,18 g (21,7%).

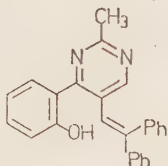
b) 0,55 g (1,2 mmol) 77 wurden in 20 ml Diglyme gelöst und 30 Tropfen Chinolin zugefügt. Nach 16 h Erhitzen unter Rückfluß wurde die abgekühlte Lösung unter ständigem Rühren mit Wasser versetzt. Dabei schied sich 46 ab.

Ausb. 0,09 g (18,1%)



Ber.	C 84,03	H 5,35	N 6,76	Mol.-Masse 414,5
Gef.	C 84,16	H 5,44	N 6,85	Mol.-Masse 414 (ms)
UV:	310 (4,48) nm			
IR:	3030, 1625, 1605, 1590 cm ⁻¹			

2-Methyl-4-(2-hydroxyphenyl)-5-(2,2-diphenylvinyl)-
pyrimidin (47)



Nach Methode III aus 0,65 g (2 mmol) 9a und 0,47 g (4 mmol) Acetamidiniumacetat, Reaktionszeit 7 h.

Gelbe Kristalle aus Acetonitril vom Schmp. 126°,

Ausb. 0,13 g (17,8%).

$C_{25}H_{20}N_2O$

Ber. C 82,39 H 5,53 N 7,69 Mol.-Masse 364,5

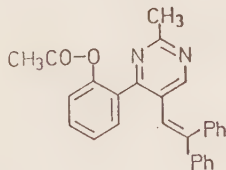
Gef. C 81,81 H 5,14 N 7,47 Mol.-Masse 364 (ms)

UV(MeOH): 211 (4,39), 230 Sch (4,31), 298 (4,21) nm

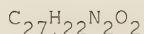
(KOH): 233 (4,36), 300 (4,19) nm

IR: 3060, 3030, 1610 Sch, 1590, 1570 cm^{-1}

2-Methyl-4-(2-methylcarbonyloxyphenyl)-5-(2,2-diphenyl-
vinyl)-pyrimidin (48)

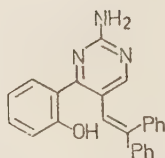


Nach Methode II aus 1,0 g 47. Farblose Kristalle vom Schmp. 104° (Äthanol), Ausb. 0,41 g (36,7%).



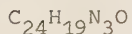
Ber.	C 79,78	H 5,46	N 6,89	Mol.-Masse 406,5
Gef.	C 79,46	H 5,46	N 6,79	Mol.-Masse 406 (ms)
UV:	204 (4,58), 232 Sch (4,32), 302 (4,15) nm			

2-Amino-4-(2-hydroxyphenyl)-5-(2,2-diphenylvinyl)-
pyrimidin (49)



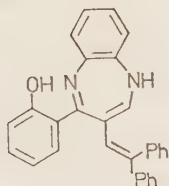
Nach Methode III aus 0,65 g (2 mmol) 9a und 0,38 g (4 mmol) Guanidinhydrochlorid, Reaktionszeit 6 h.

Gelbe Kristalle vom Schmp. 239° (Acetonitril), Ausb. 0,12 g (16,4%).



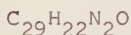
Ber.	C 78,88	5,24	N 11,50	Mol.-Masse 365,4
Gef.	C 78,22	5,05	N 11,46	Mol.-Masse 365 (ms)
UV(MeOH):	230 (4,30), 307 (4,13) nm			
(HCl):	236 (4,21), 302 (4,23) nm			
(KOH):	234 (4,30), 306 (4,25) nm			

4-(2-Hydroxyphenyl)-3-(2,2-diphenylvinyl)-1H-1,5-benzodiazepin (50a)



Nach Methode III aus 0,65 g (2 mmol) 9a und 0,43 g (4 mmol) o-Phenylendiamin, Reaktionszeit 7 h.

Gelbe Kristalle vom Schmp. 179⁰ (Acetonitril), Ausb. 0,24 g (29%).

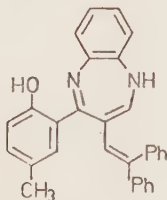


Ber.	C 84,03	H 5,32	N 6,76	Mol.-Masse 414,5
Gef.	C 84,85	H 5,02	N 7,09	Mol.-Masse 414 (ms)

UV(MeOH): 222 (4,56), 241 (4,53), 357 (4,08) nm

(KOH): 236 (4,58), 318-348 Sch (4,04) nm

4-(2-Hydroxy-5-methylphenyl)-3-(2,2-diphenylvinyl)-1H-1,5-benzodiazepin (50b)



Nach Methode III aus 0,34 g (1 mmol) 9b und 0,32 g (3 mmol) o-Phenylendiamin, Reaktionszeit 7h. Gelbe Kristalle vom

Schmp. 200° (Acetonitril), Ausb. 0,14 g (32,7%).

$C_{30}H_{24}N_2O$

Ber. C 84,08 H 5,65 N 6,54 Mol.-Masse 428,5

Gef. C 84,08 H 5,36 N 6,73 Mol.-Masse 428 (ms)

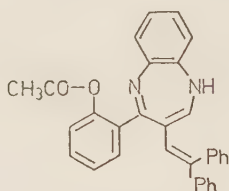
UV(MeOH): 220 (4,62), 240 (4,59), 357 (4,97) nm

(KOH): 239 (4,58), mit Sch 316-342 (4,08) nm

IR: 3060. 2920, 1620, 1600 cm^{-1}

NMR: 11,4 (1H,s,breit,D₂O-Aust.), 6,8-8,0 (2OH,m),
2,25 (3H,s)

4-(2-Methylcarbonyloxyphenyl)-3-(2,2-diphenylvinyl)-
1H-1,5-benzodiazepin (51)



Nach Methode II aus 1,0 g 50a. Gelbe Kristalle vom Schmp.
168° (Äthanol), Ausb. 0,21 g (19,1%).

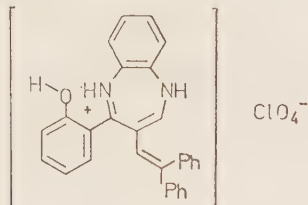
$C_{31}H_{24}N_2O_2$

Ber. C 81,56 H 5,30 N 6,14 Mol.-Masse 456,6

Gef. C 81,74 H 5,26 N 5,89 Mol.-Masse 456 (ms)

UV: 209 (4,68), 241 (4,55), 352 (4,12) nm

4-(2-Hydroxyphenyl)-3-(2,2-diphenylvinyl)-1H-1,5-benzodiazepiniumperchlorat (52)



0,4 g (1 mmol) 50a wurden in 5 ml Chloroform gelöst, mit 5 ml 70 proz. Perchlorsäure in Eisessig versetzt und zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten fiel 52 in orangebraunen Kristallen aus, die abgesaugt und mit wenig absol. Äther gewaschen wurden.

Schmp. 268⁰, Ausb. 0,14 g (27,2%)

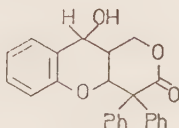
C₂₉H₂₃ClN₂O₅

Ber. C 67,64 H 4,50 N 5,44 Cl 6,88 Mol.-Masse 514,9

Gef. C 67,14 H 4,74 N 5,53 Cl 7,10 Mol.-Masse 415 (ms)

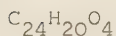
UV: 207, 240, 356 nm

10-Hydroxy-4,4-diphenyl-1,4,4a,10a-tetrahydro-pyrano[4,3-b]-[1]benzopyran-3-on (54)



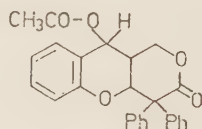
3,68 g (10 mmol) 14a wurden unter Erwärmen in Eisessig gelöst und nach Zusatz von 600 mg Palladium auf Aktivkohle

(Pd 10%) bis zur Aufnahme von 2 Äquivalenten Wasserstoff katalytisch hydriert (ungefähr 10 h). Der Katalysator und das in Eisessig unlösliche 54 wurden abfiltriert; das Filtrat enthielt noch nicht umgesetztes 14a. Der Filterrückstand wurde mehrmals mit Aceton gewaschen. Nach Einengen der Acetonauszüge i.Vak. blieb 54 als kristalliner Rückstand zurück. Farblose Kristalle vom Schmp. 222° (Acetonitril), Ausb. 2,15 g (57,8%).

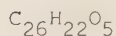


Ber.	C 77,40	H 5,41	Mol.-Masse 372,4
Gef.	C 77,38	H 5,54	Mol.-Masse 372 (ms)
UV:	220 (3,87), 268 (3,04) nm		

10-Methylcarbonyloxy-4,4-diphenyl-1,4,4a,10a-tetrahydro-
pyrano[4,3-b][1]benzopyran-3-on (55)

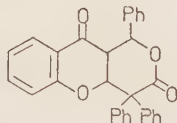


0,37 g (1 mmol) 54 wurden 2 Tage mit 20 ml Acetanhydrid unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen des überschüssigen Acetanhydrids i.Vak. blieb ein schmieriger Rückstand, der durch Verreiben mit wäßrigem Äthanol kristallin wurde. Farblose Kristalle vom Schmp. 220° (Acetonitril), Ausb. 0,149 g (36%)

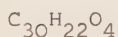


Ber.	C 75,35	H 5,35	Mol.-Masse 414,5
Gef.	C 75,47	H 5,37	Mol.-Masse 414 (ms)
UV:	218 (4,25), 269 (3,35) nm		

1,4,4-Triphenyl-1,4,4a,10a-tetrahydro-pyrano[4,3-b]-
[1]benzopyran-3,10-dion (59)



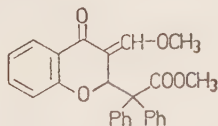
0,716 g (2 mmol) 21 wurden mit 3,2 g (3 mmol) Benzaldehyd und 2 ml konz. HCl versetzt. Diese Mischung wurde 30 min im vorgeheizten Ölbad auf 120° erwärmt. Nach Abkühlen im Tiefkühlfach und intensivem Verreiben mit Äthanol erstarrte der schmierige Brei zu einer farblosen Kristallmasse, die nach Umkristallisieren in Acetonitril farblose Kristalle vom Schmp. 238° ergab.



Ber.	C 80,70 H 4,97	Mol.-Masse 446,5
Gef.	C 80,95 H 5,13	Mol.-Masse 446 (ms)

UV(MeOH): 196 (4,75), 207 Sch (4,64), 248 (3,97), 313 (3,52) nm
(KOH): 218 (4,26), 236 (4,24), 314 (3,43) nm

(3-Methoxymethylen-4-oxo-2,3-dihydro[1]benzopyran-2-yl)-
diphenyllessigsäuremethylester (63)



0,37 g (1 mmol) 14a wurden in 30 ml absol. Aceton suspendiert und mit 2 g Kaliumcarbonat (getrocknet) versetzt. Unter stän-

digem Rühren und Kühlen mit Eiswasser wurden 3 ml Dimethylsulfat zugetropft. Zum Entfernen des überschüssigen Dimethylsulfats wurde die Lösung 30 min am Wasserbad erwärmt; nach dem Abkühlen wurde sie unter Rühren in 150 ml Eiswasser gegossen. Die sich nach einem Tag abscheidenden, dünnen, farblosen Kristallblättchen wurden abgesaugt und aus Acetonitril umkristallisiert. Schmp. 185° , Ausb. 0,07 g (19%).

$C_{26}H_{22}O_5$

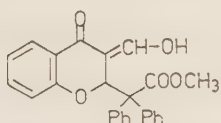
Ber. C 75,35 H 5,35

Mol.-Masse 414,5

Gef. C 75,28 H 5,30

Mol.-Masse 414 (ms)

(3-Hydroxymethylen-4-oxo-2,3-dihydro[1]benzopyran-2-yl)-
diphenyllessigsäuremethylester (64)



Nach Methode I aus 1,74 g (1 mmol) 8a, Reaktionszeit: 3 h. Die nach dem Erkalten mit Methanol versetzte Schmelze blieb eine Woche bei Raumtemperatur stehen; ein Teil des Schmelzkuchens ging dabei in Lösung, der Rückstand bestand aus gelben Kristallen, die abgesaugt und aus Methanol/Wasser umkristallisiert wurden. Schmp. 134° , Ausb. 0,116 g (29%).

$C_{25}H_{20}O_5$

Ber. C 74,99 H 5,03

Mol.-Masse 400,4

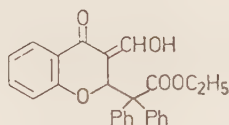
Gef. C 74,89 H 4,84

Mol.-Masse 400 (ms)

UV(MeOH): 222 (4,33), 301 (3,81), 361 (3,71) nm

(KOH): 220 (4,24), 245 Sch (3,98), 341 (4,11) nm

(3-Hydroxymethylen-4-oxo-2,3-dihydro[1]benzopyran-2-yl)-
diphenylelessigsäureäthylester (65a)



Analog 64; die Schmelze wurde aber mit Äthanol behandelt.

Gelbe Kristalle vom Schmp. 137° (Äthanol/Wasser),

Ausb. 2,45 g (59,2%).

$C_{26}H_{22}O_5$

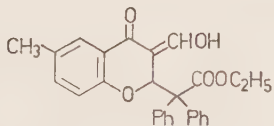
Ber. C 75,35 H 5,35 Mol.-Masse 414,5

Gef. C 74,91 H 5,08 Mol.-Masse 414 (ms)

UV(MeOH): 221 (4,34), 303 (3,85), 362 (3,90) nm

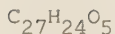
(KOH): 221 (4,34), 313 (3,91), 360 (4,06) nm

(3-Hydroxymethylen-6-methyl-4-oxo-2,3-dihydro[1]benzo-
pyran-2-yl)-diphenylelessigsäureäthylester (65b)



Herstellung analog 65a aus 1,88 g (10 mmol) 8b.

Gelbe Kristalle vom Schmp. 144° (Äthanol/Wasser), Ausb. 1,22 g (28,5%).



Ber. C 75,69 H 5,65

Mol.-Masse 428,5

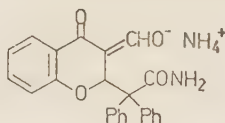
Gef. C 75,16 H 5,72

Mol.-Masse 428 (ms)

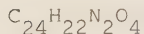
UV(MeOH): 220 (4,01), 308 (3,52) nm

(KOH): 219 (4,11), 254 (3,82), 340 (4,12) nm

Ammoniumsalz des (3-Hydroxymethylen-4-oxo-2,3-dihydro-
[1]benzopyran-2-yl)-diphenylelessigsäureamids (67a)



0,74 g (2 mmol) 14a wurden in 30 ml heißem Benzol gelöst und mit 15 ml konz. Ammoniaklösung versetzt. Nach kräftigem Rühren schied sich zwischen den beiden Phasen ein kristalliner Niederschlag ab, der abgesaugt und gründlich mit Äther gewaschen wurde. Schwach gelbes Pulver vom Schmp. 128° , Ausb. 0,69 g (85%).



Ber. C 71,63 H 5,51 N 6,96

Mol.-Masse 402,5

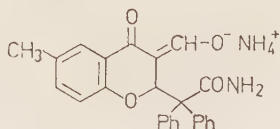
Gef. C 71,48 H 5,50 N 6,94

Mol.-Masse 367 (ms,

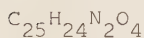
UV(MeOH): 217 (4,43), 313 (3,93), 357 (3,91) nm $\text{M}^+ - \text{NH}_4\text{OH}$)

(KOH): 217 (4,34), 304 (3,83), 362 (3,72) nm

Ammoniumsalz des (3-Hydroxymethylen-6-methyl-4-oxo-2,3-dihydro-[1]benzopyran-2-yl)-diphenyllessigsäureamids (67b)



Herstellung analog 67a aus 0,38 g (1 mmol) 14b und 10 ml konz. Ammoniaklösung. Schwach gelbliches Pulver nach dem Waschen mit Äther vom Schmp. 124°, Ausb. 0,22 g (52,9%).



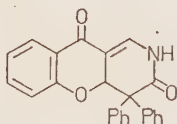
Ber. C 72,10 H 5,81 N 6,73 Mol.-Masse 416,5

Gef. C 71,81 H 5,46 N 6,41 Mol.-Masse 381 (ms,

UV(MeOH): 218 (4,36), 316 (3,86), 360 (3,77) nm $M^+ - NH_4OH$)

(HCl): 218 (4,29), 306 (3,75), 370 (3,54) nm

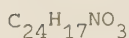
4,4-Diphenyl-2,3,4,4a-tetrahydro[1]benzopyrano[3,2-c]-pyridin-3,10-dion (68a)



a) 0,4 g (1 mmol) 67a wurden mit 20 ml Äthanol 2 h unter Rückfluß erhitzt. Aus der äthanolischen Lösung ließ sich 68a bei Zugabe von Wasser unter ständigem Rühren ausfällen. Schwach gelbe Kristalle vom Schmp. 260° (Äthanol/Wasser), Ausb. 0,15 g (40,9%).

b) 0,2 g (0,5 mmol) 67a wurden in 20 ml Chloroform gelöst, mit 10 ml 3N Schwefelsäure versetzt und 2 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abtrennen der Chloroformphase, Waschen mit Wasser und Trocknen über Natriumsulfat wurde das Lösungsmittel i.Vak. eingeengt; der Rückstand wurde aus Acetonitril umkristallisiert. Ausb. 0,04 g (21,8%).

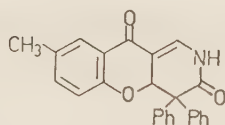
c) nach Methode V aus 0,37 g (1 mmol) 14a und 0,3 g (4 mmol) Ammoniumacetat. Ausb. 0,28 g (76,3%).



Ber. C 78,46 H 4,66 N 3,81 Mol.-Masse 367,4

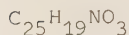
Gef. C 78,41 H 4,76 N 3,80 Mol.-Masse 367 (ms)

8-Methyl-4,4-diphenyl-2,3,4,4a-tetrahydro[1]benzopyrano-
[3,2-c]pyridin-3,10-dion (68b)



Nach Methode V aus 0,38 g (1 mmol) 14b und 0,3 g (4 mmol) Ammoniumacetat.

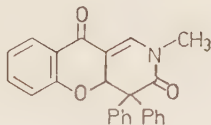
Gelbliche Kristalle vom Schmp. 226° (Äthanol/wasser), Ausb. 0,32 g (84%).



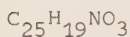
Ber. C 78,72 H 5,02 N 3,67 Mol.-Masse 381,4

Gef. C 78,69 H 4,91 N 3,69 Mol.-Masse 381 (ms)

2-Methyl-4,4-diphenyl-2,3,4,4a-tetrahydro[1]benzopyrano-
[3,2-c]pyridin-3,10-dion (68c)

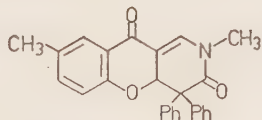


Nach Methode V aus 0,37 g (1 mmol) 14a und 0,34 g (5 mmol) Methylaminhydrochlorid. Farblose Kristalle vom Schmp. 258^o (Acetonitril), Ausb. 0,19 g (49,8%).

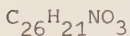


Ber.	C 78,72	H 5,02	N 3,67	Mol.-Masse 381,4
Gef.	C 78,45	H 5,06	N 3,67	Mol.-Masse 381 (ms)

2,8-Dimethyl-4,4-diphenyl-2,3,4,4a-tetrahydro[1]benzo-
pyrano[3,2-c]pyridin-3,10-dion (68d)

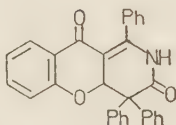


Nach Methode V aus 0,38 g (1 mmol) 14b und 0,34 g (5 mmol) Methylaminhydrochlorid. Farblose Kristalle vom Schmp. 201^o (Acetonitril), Ausb. 0,29 g (73,4%)

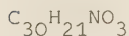


Ber.	C 78,97	H 5,35	N 3,54	Mol.-Masse 395,5
Gef.	C 78,58	H 5,47	N 3,79	Mol.-Masse 395 (ms)

1,4,4-Triphenyl-2,3,4,4a-tetrahydro[1]benzopyrano-
[3,2-c]pyridin-3,10-dion (68e)

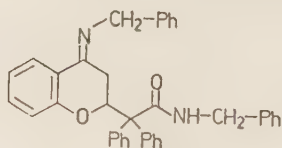


Nach Methode V aus 0,44 g (1 mmol) 3 und 0,3 g (4 mmol) Ammoniumacetat. Farblose Kristalle (Acetonitril) vom Schmp. 220°, Ausb. 0,25 g (56,4%)

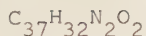


Ber.	C 81,25	H 4,77	N 3,16	Mol.-Masse 443,5
Gef.	C 81,70	H 4,73	N 3,15	Mol.-Masse 443 (ms)

(4-Benzylimino-2,3-dihydro-[1]benzopyran-2-yl)-diphenyl-
essigsäurebenzylamid (69)

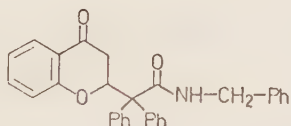


1,1 g (3 mmol) 14a wurden unter Erwärmen in 40 ml Benzol gelöst, mit 0,96 g (9 mmol) Benzylamin versetzt und 1 Tag bei Raumtemperatur stehengelassen. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer eingeengt und der schmierige Rückstand mit etwas Wasser verrieben. Dabei entstanden farblose Kristalle vom Schmp. 175° (Äthanol/Wasser), Ausb. 0,6 g (37,3%).

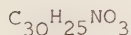


Ber.	C 82,81	H 6,01	N 5,22	Mol.-Masse 536,7
Gef.	C 82,90	H 5,89	N 5,18	Mol.-Masse 536 (ms)
UV:	222 (4,34), 247 (4,11), 304 (3,68) nm			

(4-Oxo-2,3-dihydro-[1]benzopyran-2-yl)-diphenyllessigsäure-
benzylamid (70)

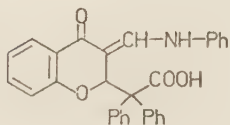


0,27 g (5 mmol) 69 wurden in 15 ml THF gelöst, mit 5 ml 3N HCl versetzt und 3 h unter Rückfluß erhitzt. Aus der schwarzgefärbten Lösung schied sich beim 3 tägigen Stehen bei Raumtemperatur ein voluminöser Niederschlag ab, der auf einen Tonteller abgepreßt wurde. Farblose Kristalle vom Schmp. 125° (Äthanol/Wasser), Ausb. 0,07 g (31,3%).



Ber.	C 80,52	H 5,63	N 3,13	Mol.-Masse 447,5
Gef.	C 80,25	H 5,93	N 2,90	Mol.-Masse 447 (ms)
UV:	221 (4,08), 247 (3,86), 314 (3,43) nm			

(3-Phenylaminomethylen-4-oxo-2,3-dihydro-[1]benzopyran-2-yl)-diphenyllessigsäure (72)



0,74 g (2 mmol) 14a wurden unter Erwärmen in 40 ml Benzol gelöst, mit 0,46 g (5 mmol) Anilin versetzt und kurz zum Sieden erhitzt. Die Lösung wurde am Rotationsverdampfer eingengt und der schmierige Rückstand mit wäbrigem Äthanol versetzt. Es entstand ein Niederschlag, der sich als 73 erwies und abgesaugt wurde. Nach Einengen des Filtrats i.Vak. wurde 72 als gelber Rückstand erhalten.
Gelbe Kristalle vom Schmp. 157° (Ligroin), Ausb. 0,13 g (14,1%).

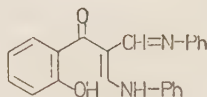


Ber. C 78,07 H 5,02 N 3,03 Mol.-Masse 461,5

Gef. C 77,83 H 5,08 N 3,17 Mol.-Masse 461 (ms)

UV(EtOH): 209, 238 Sch, 259, 399 nm

1-(2-Hydroxyphenyl)-3-phenylamino-2-N-phenyliminomethyl-2-propen-1-on (73)

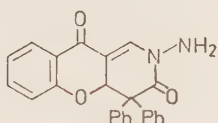


Herstellung wie bei 72 beschrieben. Gelbe Kristalle vom Schmp. 140° (Methanol/Wasser),
(Lit.³⁷⁾: 144-146°, Ausb. 0,29 g (42,4%).



Ber.	C 77,17	H 5,29	N 8,18	Mol.-Masse 342,4
Gef.	C 76,83	H 5,41	N 7,95	Mol.-Masse 342 (ms)
UV:	220 Sch, 236, 378 nm			
IR:	3340, 3050, 3020, 1650, 1600, 1585 cm^{-1}			
NMR:	12,4 (1H, breit, D_2O -Aust.), 8,6 (1H, s), 6,8-8,1 (15H, m), 6,35 (1H, s)			

2-Amino-4,4-diphenyl-2,3,4,4a-tetrahydro-[1]benzopyrano-
[3,2-c]pyridin-3,10-dion (75)



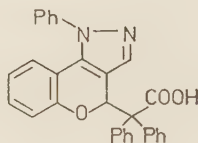
0,37 g (1 mmol) 14a wurden unter Erwärmen in Eisessig gelöst und mit 0,4 g (2 mmol) einer 25 proz. Hydrazinhydratlösung versetzt. Aus der heißen Lösung fiel sofort ein körniger Niederschlag aus. Zur Vervollständigung der Fällung wurde noch 1 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Absaugen und Umkristallisieren des Rückstands aus Acetonitril wurde 75 in hellgelben Kristallen vom Schmp. 273° erhalten.

Ausb. 0,082 g (21,5%)

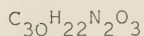


Ber.	C 75,38	H 4,74	N 7,33	Mol.-Masse 382,4
Gef.	C 75,00	H 4,65	N 7,47	Mol.-Masse 382

(1,4H-1-Phenyl-[1]benzopyrano[4,3-c]pyrazol-4-yl)-di-phenylelessigsäure (77a)



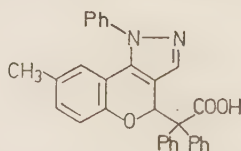
0,756 g (2 mmol) 14a wurden in 30 ml Eisessig unter Erwärmen gelöst. Die heiße Lösung wurde mit 0,43 g (4 mmol) Phenylhydrazin versetzt. Nach dem Abkühlen und Ausfrieren der Lösung im Tiefkühlfach wurde der beim Auftauen ausfallende Niederschlag abgesaugt und aus Acetonitril umkristallisiert. Farblose Kristalle vom Schmp. 228⁰, Ausb. 0,476 g (52%).



Ber.	C 78,59	H 4,84	N 6,11	Mol.-Masse 458,5
Gef.	C 78,63	H 4,85	N 6,06	Mol.-Masse 414 (ms, M ⁺ -44)

UV: 222 (4,36), 279 (4,16), 319 (4,27) nm

(1,4H-8-Methyl-1-phenyl-[1]benzopyrano[4,3-c]pyrazol-4-yl)-diphenylelessigsäure (77b)



Herstellung analog 77a aus 0,38 g (1 mmol) 14b und 0,32 g (3 mmol) Phenylhydrazin. Farbloses, amorphes Pulver vom

Schmp. 225^o (Acetonitril), Ausb. 0,2 g (42,4%).

C₃₁H₂₄N₂O₃

Ber. C 78,80 H 5,12 N 5,93 Mol.-Masse 472,6

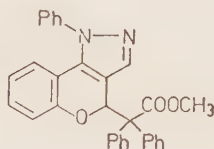
Gef. C 78,93 H 5,09 N 5,97 Mol.-Masse 428 (ms,
M⁺-44)

UV: 201 (4,73), 285 (4,27), 327 (4,30) nm

IR: 3200-2400, 3060, 2040, 1705, 1605 cm⁻¹

NMR :6,3-8,0 (2OH,m), 2,2 (3H,s)
(DMSO-d₆)

(1,4H-1-Phenyl-[1]benzopyrano[4,3-c]pyrazol-4-yl)-di-
phenylessigsäuremethylester (78)



Nach Methode IV aus 0,46 g (1 mmol) 77. Der kristalline Rückstand wurde aus Acetonitril umkristallisiert.

Farblose Kristalle vom Schmp. 188^o, Ausb. 0,28 g (59,3%).

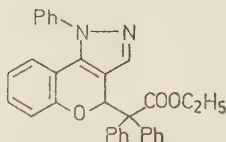
C₃₁H₂₄N₂O₃

Ber. C 78,80 H 5,12 N 5,93 Mol.-Masse 472,6

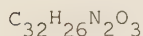
Gef. C 79,08 H 5,19 N 5,99 Mol.-Masse 472 (ms)

UV: 215 (4,55), 277 (4,18), 317 (4,29) nm

(1,4H-1-Phenyl-[1]benzopyrano[4,3-c]pyrazol-4-yl)-diphenyl-
essigsäureäthylester (80)



0,41 g (1 mmol) 65a wurden unter Erwärmen in 20 ml Eisessig gelöst und mit 0,32 g (3 mmol) Phenylhydrazin versetzt. Nach 3 h Erhitzen unter Rückfluß wurde das Lösungsmittel i.Vak. eingeeengt und der schmierige Rückstand mit Äthanol verrieben. Dabei entstand 80 in schwach gelblichen Kristallen vom Schmp. 158° (Äthanol/Wasser), Ausb. 0,15 g (30,8%)



Ber. C 78,99 H 5,39 N 5,76 Mol.-Masse 486,6

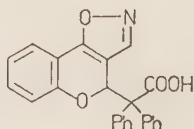
Gef. C 78,85 H 5,27 N 5,73 Mol.-Masse 486

UV: 315 (3,85) nm

IR: 3070, 3040, 2990, 1730, 1620, 1600, 1590 cm⁻¹

NMR: 6,2-7,8 (21H,m), 4,25 (2H,q,J=7Hz), 1,25 (3H,t,J=7Hz)

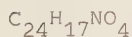
(4H-[1]Benzopyrano[3,4-d]isoxazol-4-yl)-diphenylessigsäure (82)



1,104 g (3 mmol) 14a wurden in 40 ml Eisessig unter Erwärmen gelöst und mit einer Lösung von 0,41 g (6 mmol) Hydroxylamin-

hydrochlorid in 3 ml Wasser versetzt. Nach 12 h Erhitzen unter Rückfluß wurde die abgekühlte Lösung mit 20 ml Äthanol verdünnt und unter ständigem Rühren mit Wasser versetzt. Der dabei entstandene Niederschlag wurde abgesaugt und aus Acetonitril umkristallisiert.

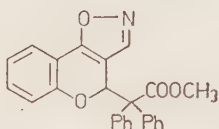
Farblose Kristalle vom Schmp. 208°, Ausb. 0,64 g (55,7%).



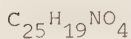
Ber.	C 75,19	H 4,47	N 3,65	Mol.-Masse 383,4
Gef.	C 75,39	H 4,52	N 3,60	Mol.-Masse 339 (ms, M ⁺ -44)

UV: 229 (4,33), 269 (3,93), 280 (3,88), 322 (3,86) nm

(4H-[1]Benzopyrano[3,4-d]isoxazol-4-yl)-diphenylelessigsäure-
methylester (83)

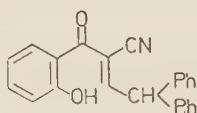


Nach Methode IV aus 0,38 g (1 mmol) 82. Aus dem schmierigen Rückstand entstand beim Verreiben mit wenig Methanol 83 in farblosen Kristallen vom Schmp. 130° (Methanol/Wasser), Ausb. 0,21 g (52,9%).



Ber.	C 75,55	H 4,82	N 3,52	Mol.-Masse 397,4
Gef.	C 75,98	H 4,97	N 3,45	Mol.-Masse 397 (ms)
UV:	227 (4,83), 270 (4,60), 325 (4,53) nm			

1-(2-Hydroxyphenyl)-2-cyano-4,4-diphenyl-2-buten-1-on (84)



0,38 g (1 mmol) 82 wurden in 10 ml Äthanol und 10 ml 3N KOH gelöst und 10 min erwärmt. Danach wurde die Mischung in 40 ml 3N HCl gegossen. Der dabei entstandene Niederschlag wurde abgesaugt und aus Essigester umkristallisiert.

Farblose Kristalle vom Schmp. 149°, Ausb. 0,14 g (41,3%).

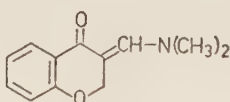
$C_{23}H_{17}NO_2$

Ber. C 81,40 H 5,05 N 4,13 Mol.-Masse 339,4

Gef. C 81,90 H 5,11 N 4,14 Mol.-Masse 339 (ms)

UV: 320 (4,46) nm

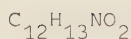
3-Dimethylaminomethylen-[1]benzopyran-4-on (86a)



7,4 g (50 mmol) Chromanon-(4) wurden mit 7,5 g (60 mmol) DMFA 2 h unter Rückfluß erhitzt. Beim Abkühlen schied sich 86a in gelben Kristallen ab. Durch Einengen der Mutterlauge und Verreiben des Rückstands mit Äther wurde weiteres 86a gewonnen.

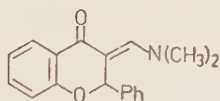
Gelbe Kristalle vom Schmp. 133° (Acetonitril),

Gesamtausb. 6,6 g (65%).

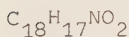


Ber.	C 70,92	H 6,45	N 6,89	Mol.-Masse 203,2
Gef.	C 71,06	H 5,93	N 7,04	Mol.-Masse 203 (ms)
UV:	213 (4,21), 231 (4,14), 314 (3,99), 366 (4,31) nm			
IR:	2900, 1640, 1600 cm^{-1}			
NMR:	8,0 (1H,dd), 7,6 (1H,s), 6,8-7,5 (3H,m), 5,3 (2H,s) 3,2 (6H,s)			

3-Dimethylaminomethylen-2-phenyl[1]benzopyran-4-on (86b)

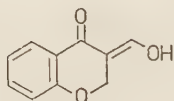


2,24 g (10 mmol) Flavanon-(4) wurden mit 3,5 g (30 mmol) DMFA 3 h unter Rückfluß erhitzt. Das überschüssige DMFA wurde am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand mit Äther verrieben. Die dabei erhaltenen orangefarbenen Kristalle wurden aus Acetonitril umkristallisiert. Schmp. 165°, Ausb. 1,4 g (50,2%).



Ber.	C 77,40	H 6,13	N 5,01	Mol.-Masse 279,3
Gef.	C 77,69	H 5,85	N 4,88	Mol.-Masse 279 (ms)
UV:	215 (4,76), 325 (4,42), 370 (4,72) nm			
IR:	3070, 3020, 2910, 2800, 1645, 1600, 1580 cm^{-1}			
NMR:	7,8-8,05 (2H,m), 6,6-7,65 (9H,m), 3,1 (6H,s)			

3-Hydroxymethylen-[1]benzopyran-4-on (87a)



2,0 g (10 mmol) 86a wurden in 20 ml Chloroform gelöst, mit 10 ml 3N Schwefelsäure versetzt und 1 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Chloroformphase mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer zur Trockne eingeeengt; der Rückstand, der mehrmals mit Äther gewaschen wurde, erstarrte im Tiefkühlschrank zu einem farblosen Pulver vom Schmp. 45°.

Sdp._{0,5}: 112° (Lit.⁵⁴): 105-110°)

Ausb. 1,05 g (59,6%).

C₁₀H₈O₃

Ber. C 68,18 H 4,58

Mol.-Masse 176,0

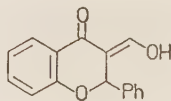
Gef. C 67,96 H 4,56

Mol.-Masse 176 (ms)

IR: 3700-2600, 3050, 2900, 2840, 1650, 1610 cm⁻¹

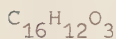
NMR: 12,6 (1H, breit, D₂O-Aust.), 7,95 (1H, dd), 7,75 (1H, s), 6,9-7,7 (3H, m), 4,9 (2H, s)

3-Hydroxymethylen-2-phenyl-[1]benzopyran-4-on (87b)



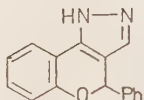
2,8 g (10 mmol) 86b wurden in 20 ml THF gelöst und mit 10 ml 3N H₂SO₄ versetzt. Nach 1 h Erhitzen unter Rückfluß wurde

die Flüssigkeit i.Vak eingeengt, der Rückstand wurde aus Acetonitril umkristallisiert. Farblose Kristalle vom Schmp. 115°, Ausb. 1,82 g (72,2%).



Ber.	C 76,18	H 4,80	Mol.-Masse 252,3
Gef.	C 76,19	H 4,60	Mol.-Masse 252 (ms)
UV(MeOH):	219 (4,22), 261 (3,89), 294 (3,96), 342 (3,84) nm		
(KOH):	219, 310, 357 nm		
IR:	3050, 2850, 1635, 1605, 1580 cm ⁻¹		
NMR:	7,95 (1H,dd), 6,9-7,75 (9H,m), 6,05 (1H,d,J=1Hz)		

1,4H-4-Phenyl-[1]benzopyrano[4,3-c]pyrazol (88)

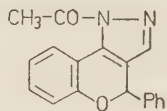


0,25 g (1 mmol) 87b wurden in 10 ml absol. Äthanol gelöst und mit 0,4 g (2 mmol) einer 25 proz. Hydrazinhydratlösung versetzt. Nach 2 h Erhitzen unter Rückfluß wurde am Rotationsverdampfer eingeengt. Der Rückstand wurde beim Verreiben mit einigen Tropfen Wasser kristallin. Farblose Kristalle vom Schmp. 105° (Äthanol), Ausb. 0,055 g (22,1%).

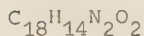


Ber.	C 77,40	H 4,87	N 11,28	Mol.-Masse 248,3
Gef.	C 76,93	H 4,32	N 10,95	Mol.-Masse 248 (ms)
UV(MeOH):	215 (4,23), 282 (3,51) nm			
(KOH):	215, 309 nm			

1-Acetyl-4-phenyl-1,4H-[1]benzopyrano[4,3-c]pyrazol (89)



Nach Methode II aus 1,0 g 88. Farblose Kristalle vom Schmp. 94° (Äthanol), Ausb. 0,28 g (23,9%).

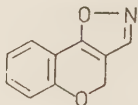


Ber. C 74,47 H 4,86 N 9,65 Mol.-Masse 290,3

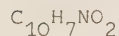
Gef. C 74,32 H 4,79 N 9,66 Mol.-Masse 290 (ms)

UV: 206, 258 Sch, 277, 310 nm

4H-[1]Benzopyrano[3,4-d]isoxazol (90a)



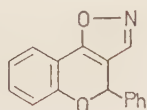
0,4 g (2 mmol) 86a wurden in 20 ml absol. Methanol gelöst und mit 0,2 g (30 mmol) Hydroxylaminhydrochlorid versetzt. Die Lösung wurde 1 h unter Rückfluß erhitzt, dann am Rotationsverdampfer eingeeengt. Beim Verreiben mit Methanol (wäbrig) entstand 90a in farblosen Kristallen. Schmp. 96° (DMF/Wasser), Ausb. 0,035 g (10,1%).



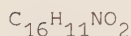
Ber. C 69,36 H 4,08 N 8,09 Mol.-Masse 173,2

Gef. C 69,10 H 3,91 N 7,82 Mol.-Masse 173 (ms)

4-Phenyl-4H-[1]benzopyrano[3,4-d]isoxazol (90b)



0,56 g (2 mmol) 86b wurden in 20 ml absol. Äthanol gelöst und mit 0,2 g (3 mmol) Hydroxylaminhydrochlorid versetzt. Nach 2 h Erhitzen unter Rückfluß wurde das Lösungsmittel i.Vak. abgedampft. Der schmierige Rückstand kristallisierte beim Verreiben mit einigen Tropfen wäßrigem Äthanol (40%). Zunächst wurde aus Dimethylformamid (mit einigen Tropfen Wasser) umkristallisiert; bei nochmaligem Umkristallisieren in Äthanol wurde 90b in farblosen Kristallen vom Schmp. 125° erhalten. Ausb. 0,06 g (12%).



Ber. C 77,10 H 4,45 N 5,62 Mol.-Masse 249,3

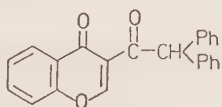
Gef. C 77,57 H 4,18 N 5,63 Mol.-Masse 249 (ms)

UV(MeOH): 227 (4,32), 268 (3,96) mit Sch 278 (3,93), 317 (3,90) nm

(KOH): 219 (4,24) mit Sch 260 (3,80), 325 (3,90) nm

IR: 3080, 3020, 1650, 1600 cm⁻¹

3-Diphenylacetyl-[1]benzopyran-4-on (91b)



Nach Methode I aus 0,82 g (5 mmol) 2-Formyl-2'-hydroxyaceto-

phenon ^{110,111}) und 1,3 g (2,5 mmol) DPK-Addukt. Nach 5 h Reaktionszeit wurde die Schmelze mit Äthanol behandelt; es bildeten sich zwei Phasen: eine äthanolische Lösung und ein schmieriger Rückstand; von diesem wurde abgegossen und die äthanolische Lösung offen in einer Kristallisationsschale mehrere Tage stengelassen. Dabei bildeten sich an der Glaswand Kristalle, die abgesaugt, gesammelt und aus Toluol umkristallisiert wurden.

Schmp. der farblosen Kristalle 174° (Lit.³⁷): 174°),

Ausb. 0,187 g (11%).

C₂₃H₁₆O₃

Ber. C 81,16 H 4,74

Mol.-Masse 342,4

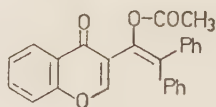
Gef. C 81,3 H 4,89

Mol.-Masse 342 (ms)

IR: 3050, 1690, 1640 Sch, 1620, 1600 cm⁻¹

NMR: 8,8 (1H,s), 8,3 (1H,dd), 7,1-7,6 (13H,m), 6,8 (1H,s)

3-(2,2-Diphenyl-1-diphenylacetat-vinyl)-[1]benzo-
pyran-4-on (93b)



Nach Methode I aus 1,79 g (5 mmol) 3-Diphenylacetylchromon 91b ³⁷) und 1,3 g (2,5 mmol) DPK-Addukt, Reaktionszeit 5 h. Nach Behandeln der Schmelze mit Äthanol entstand 93b in farblosen Kristallen vom Schmp. 170° (Acetonitril),

Ausb. 1,22 g (46%).

$C_{37}H_{26}O_4$

Ber. C 83,13 H 4,90

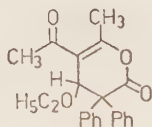
Mol.-Masse 534,6

Gef. C 83,08 H 4,81

Mol.-Masse 534 (ms)

UV: 218 (4,61) mit Sch 295 (4,07) nm

5-Acetyl-4-äthoxy-3,3-diphenyl-3,4-dihydro-2H-pyran-2-on (95)



Nach Methode I aus 1,56 g (1 mmol) Äthoxymethylenacetyl-aceton ¹⁰⁵⁾ 94, Reaktionszeit 7 h. Die Schmelze wurde mit wenig Äther verrieben und auf einen Tonteller abgepreßt. Zur Reinigung wurden die nach einigen Tagen abgeschiedenen Kristalle in Äther gelöst und aus der Lösung mit Petroläther ausgefällt.

Hellbräunliche Kristalle vom Schmp. 101^o, Ausb. 0,039 g (11,1%).

Ber. C 75,41 H 6,33

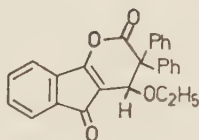
Mol.-Masse 350,4

Gef. C 75,32 H 5,69

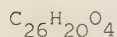
Mol.-Masse 350 (ms)

IR: 2990, 2870, 1785, 1640 cm^{-1}

4-Äthoxy-3,3-diphenyl-3,4-dihydro-2,5H-indeno[3,2-b]-pyran-2,5-dion (97)



Nach Methode I aus 1,0 g (5 mmol) Äthoxymethylenindandion ¹⁰⁷⁾ 97 und 1,3 g (2,5 mmol) DPK-Addukt, Reaktionszeit 1 h. Die Schmelze wurde mit viel heißem Äthanol in Lösung gebracht, aus der 97 beim Abkühlen in gelben Kristallen ausfiel. Schmp. 170° (Äthanol/Wasser), Ausb. 0,49 g (24,7%).



Ber. C 78,77 H 5,08

Mol.-Masse 396,5

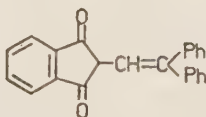
Gef. C 78,42 H 5,12

Mol.-Masse 396 (ms)

UV(MeOH): 237 (4,39) nm

(KOH): 212 (4,25), 254 (4,25), 263 Sch (4,21) nm

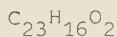
2-(2,2-Diphenylvinyl)-indan-1,3-dion (100)



0,2 g (0,5 mmol) 97 wurden mit 15 ml äthanolischer KOH (0,5 g KOH gelöst in 1 ml Wasser und 14 ml Äthanol versetzt und zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen wurde die Lösung mit 3N HCl neutralisiert und am Rotationsverdampfer eingeeengt.

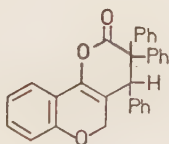
Der Rückstand wurde mehrmals mit Wasser gewaschen und aus wäßrigem Acetonitril umkristallisiert.

Gelbbraunliche Kristalle vom Schmp. 146° , Ausb. 0,06 g (37%).



Ber.	C 85,16	H 4,97	Mol.-Masse 324,4
Gef.	C 84,98	H 4,55	Mol.-Masse 324 (ms)
UV:	225 (4,79), 250 (4,56) Sch, 350 (3,92) nm		

3,3,4-Triphenyl-3,4-dihydro-2,5H-pyrano[3,2-c][1]benzo-
pyran-2-on (102)

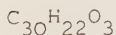


Nach Methode I aus 0,71 g (3 mmol) Benzylidenchromanon ⁸⁶⁾

101 und 1,3 g (2,5 mmol) DPK-Addukt, Reaktionszeit 5 h.

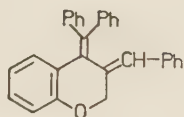
Der Schmelzkuchen wurde in heißem Äthanol gelöst; aus dieser Lösung wurde mit wenig Wasser 102 ausgefällt.

Farblose Kristalle vom Schmp. 205° (Acetonitril, Äthanol/etw. Wasser), Ausb. 0,54 g (41,9%).



Ber.	C 83,70	H 5,15	Mol.-Masse 430,5
Gef.	C 83,71	H 5,13	Mol.-Masse 430 (ms)
UV:	223 (4,45), 314 (3,80) nm		

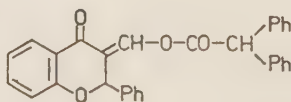
3-Benzyliden-4-diphenylmethylen-3,4-dihydro[1]benzo-
pyran (103)



0,7 g (3 mmol) 101, 1,3 g (2,5 mmol) DPK-Addukt und 10 Tropfen Chinolin wurden bei 180° Ölbadtemperatur 20 h unter CO₂-Atmosphäre geschmolzen. Die erstarrte Schmelze, die aus einem Gemisch von 102 und 103 bestand, wurde mit heißem, wäßrigem Äthanol (40%) behandelt. Beim Erkalten kristallisieren aus der äthanolischen Lösung 102 und angereichertes 103 aus. Durch viermaliges Umkristallisieren aus wäßrigem Äthanol (40%) wurde 103 schließlich rein erhalten. Farblose Kristalle vom Schmp. 198° (Acetonitril), Ausb. 0,04 g (3,45%)

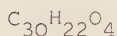
Ber.	C 90,12 H 5,74	Mol.-Masse 386,5
Gef.	C 90,01 H 5,55	Mol.-Masse 386 (ms)
UV:	221 (4,39), 244-252 Sch (4,41), 258 (4,45), 312 (4,06) nm	

3-Diphenylmethylcarbonyloxymethylen-2-phenyl-2,3-dihydro-[1]-
benzopyran-4-on (104b)



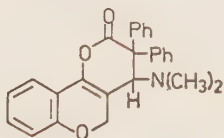
0,5 g (2 mmol) 87b wurden mit 1,3 g (2,5 mmol) DPK-Addukt

im Ölbad bei 130° 3 h unter CO₂-Atmosphäre geschmolzen.
Die viskose Schmelze wurde 2 Tage an der Luft getrocknet
und ergab dann beim Verreiben mit Äther einen Kristallbrei.
Beim Umkristallisieren aus Acetonitril entstanden schwach
gelbliche Kristalle vom Schmp. 143°, Ausb. 0,13 g (14,6%)

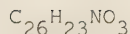


Ber.	C 80,70	H 4,97	Mol.-Masse 446,5
Gef.	C 80,72	H 4,90	Mol.-Masse 446 (ms)
UV(MeOH): 225 (4,40), 298 (3,01) nm			
(KOH): 221 (4,36), 300 (4,12) nm			

4-Dimethylamino-3,3-diphenyl-3,4-dihydro-2,5H-pyrano-
[3,2-c][1]benzopyran-2-on (107a)



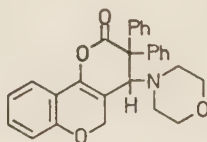
1,15 g (5 mmol) Diphenylessigsäurechlorid wurden in 10 ml
absol. Benzol gelöst und unter Eiskühlung tropfenweise mit
0,75 g (7,5 mmol) Triäthylamin - gelöst in 2 ml absol. Ben-
zol - versetzt. Dazu wurde langsam eine Lösung von 1,0 g
86a (gelöst in 10 ml absol. Benzol) zugefügt. Nach 2 h Rüh-
ren im Eisbad wurde vom Triäthylaminhydrochlorid abfiltriert
und das Lösungsmittel i.Vak. entfernt. Der schmierige Rück-
stand kristallisierte beim Verreiben mit Äther zu einem farb-
losen Gemisch aus etwa gleichen Teilen von 107a und 86a.
Schmp. 105°



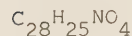
Ber. Mol.-Masse 397,5

Gef. Mol.-Masse 397 (ms)

4-Morpholino-3,3-diphenyl-3,4-dihydro-2,5H-pyrano[3,2-c] -
[1]benzopyran-2-on (107c)



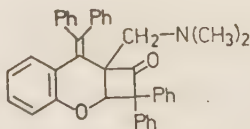
Herstellung analog 107a aus 1,2 g (5 mmol) 86c ⁵⁵⁾. Es konnte als Reaktionsprodukt ebenfalls ein durch Kristallisation nicht trennbares Gemisch aus 86c und 107c isoliert werden. Schmp. 150° (Acetonitril/Wasser).



Ber. Mol.-Masse 439,5

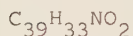
Gef. Mol.-Masse 439 (ms)

8-Diphenylmethylen-8a-dimethylaminomethyl-2,2-diphenyl-
cyclobuta[b][1]benzopyran-1-on (108a)



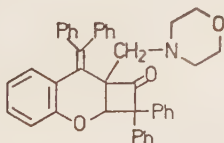
Nach Methode I aus 2,0 g (10 mmol) 86a und 5,2 g (10 mmol)

DPK-Addukt, Reaktionszeit 18 h. Die erkaltete Schmelze wurde mit viel heißem Äthanol in Lösung gebracht, aus der sich beim Erkalten 108a als gelbes, amorphes Pulver abschied. Nach Absaugen und Umkristallisieren aus Äthanol entstanden gelbe Kristalle vom Schmp. 149⁰, Ausb. 2,12 g (38,7%).



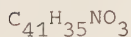
Ber.	C 85,53	H 6,07	N 2,56	Mol.-Masse 547,7
Gef.	C 85,84	H 5,78	N 2,70	Mol.-Masse 547 (ms)
UV:	199 (4,78), 228 (4,37) Sch, 280 (4,09) nm			

8-Diphenylmethylen-8a-morpholinomethyl-2,2-diphenyl-
cyclocuta[b][1]benzopyran-1-on (108c)



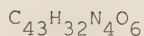
Nach Methode I aus 1,2 g (5 mmol) 86c⁵⁵⁾ und 2,6 g (5 mmol) DPK-Addukt, Reaktionszeit 4 h.

Gelbe Kristalle vom Schmp. 120⁰ (Äthanol), Ausb. 1,1 g (37,4%)



Ber.	C 83,50	H 5,98	N 2,38	Mol.-Masse 589,8
Gef.	C 83,31	H 5,96	N 2,42	Mol.-Masse 589 (ms)
UV:	205 (4,82)Sch, 226 (4,41), 280 (4,16) nm			
IR:	3050, 3020, 2950, 2900, 2850, 2800, 1760, 1640, 1600 cm ⁻¹			
NMR:	6,7-7,8 (24H,m), 5,6 (1H,s), 3,2-3,45 (4H,m), 2,7-3,05 (6H,m)			

8-Diphenylmethylen-8a-(2,4-dinitrophenylhydrazino)-methyl-
2,2-diphenylcyclobuta[b][1]benzopyran-1-on (111)

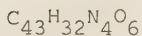


a) 0,55 g (1 mmol) 108a wurden in 10 ml Äthanol gelöst und mit einer Lösung von 0,5 g (2,5 mmol) 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 3 ml konz. H_2SO_4 /10 ml Äthanol versetzt. Nach 1 h Erhitzen am siedenden Wasserbad wurde der entstandene Niederschlag abgesaugt und aus wäßrigem Aceton umkristallisiert.

Gelbe Kristalle vom Schmp. 155° , Ausb. 0,31 g (44,3%)

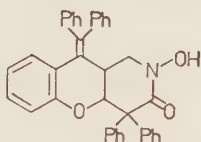
b) Herstellung wie oben aus 0,59 g (1 mmol) 108c.

Ausb. 0,26 g (37,1%)



Ber.	C 73,70	H 4,60	N 8,00	Mol.-Masse 700,8
Gef.	C 72,99	H 4,61	N 8,05	Mol.-Masse 700 (ms)

2-Hydroxy-10-diphenylmethylen-4,4-diphenyl-1,2,3,4,4a,10a-hexahydro-10H-[1]benzopyrano[3,2-c]pyridin-3-on (112)



a) 0,55 g (1 mmol) 108a wurden in 10 ml Pyridin gelöst und mit einer äthanolischen Hydroxylaminhydrochloridlösung - 0,28 g (4 mmol) / 5 ml Äthanol - versetzt. Nach 10 h Erhitzen unter Rückfluß wurde die Lösung auf eine äthanolische Eis-Salzsäure-Mischung (1:1:0,5) gegossen. Farblose Kristalle vom Schmp. 226° (Acetonitril/Wasser), Ausb. 0,26 g (50,1%).

b) Herstellung wie oben beschrieben aus 0,59 g (1 mmol) 108c, Ausb. 0,15 g (28,9%).

$C_{37}H_{29}NO_3$

Ber.	C 82,97	H 5,46	N 2,62	Mol.-Masse 535,6
Gef.	C 83,24	H 5,56	N 2,70	Mol.-Masse 535 (ms)
UV:	207 (4,35), 298 (4,13)			

LITERATURVERZEICHNIS

1. F.EIDEN und M.PEGLOW, Arch.Pharmaz. 303, 825 (1970)
2. H.STAUDINGER und N.KON, Liebigs Ann. Chem. 384, 38 (1911)
3. H.STAUDINGER und R.ENDLE, Liebigs Ann. Chem. 401, 263 (1913)
4. US - PAT. 2.265.165 (1941) und DRP 723.277 (1942)
C.A. 36, 1615¹ (1942); 37, 5415⁷ (1943)
5. F.G.YOUNG, J.Amer.chem.Soc. 71, 1346 (1949)
6. N.CAMPBELL, P.S.DAVISON und H.G.HELLER, J.chem.Soc. 993 (1963)
7. H.STAUDINGER, Liebigs Ann. Chem. 356, 51 (1907)
8. H.STAUDINGER, Ber.dtsch.chem.Ges. 41, 1355 (1908)
9. H.STAUDINGER und ST.BEREZA, Liebigs Ann. Chem. 380, 243 (1911)
10. H.STAUDINGER, Ber.dtsch.chem.Ges. 41, 1493 (1908)
11. H.STAUDINGER, Ber.dtsch.chem.Ges. 42, 4249 (1909)
12. D.BORRMANN und R.WEGLER, Chem.Ber. 99, 1245 (1966)
13. CH.JUTZ, I.ROMMEL, I.LENGYEL und I.FEENEY, Tetrahedron 22, 1809 (1966)
14. H.ULRICH, Cycloaddition Reactions of Heterocumulenes, Academic Press, New York - London, 1967
15. T.KATZ, R.DESSAU, J.Amer.chem.Soc. 85, 2172 (1963)
16. F.EIDEN und M.PEGLOW, Arch.Pharmaz. 303, 61 (1970)
17. E.ZIMMERMANN, Dissertation, FU Berlin, 1974
18. H.HARNISCH, Liebigs Ann.Chem. 765, 8 (1972)
19. A.NOHARA, K.UKAWA und Y.SANNO, Tetrahedron Letters, 1973, 1995

20. A.NOHARA, T.UMETANI und Y.SANNO, Tetrahedron 30, 3552 (1974)
21. A.NOHARA, H.KURIKI, T.SAIJO, K.UKAWA, T.MURATO, M.KANNO und Y.SANNO, J.med.Chem. 18, 34 (1975)
22. S.KLUTCHKO, M.V.STRANDTMANN, D.O.S. 2.356.901 (1974)
C.A. 81, 152.001 m (1974)
23. H.STAUDINGER und E.SUTER, Ber.dtsch.chem.Ges. 53, 1092 (1920)
24. H.STAUDINGER und A.RHEINER, Helv.chim.Acta 7, 8 (1924)
25. C.D.HURD und R.D.KIMBROUGH, J.Amer.chem.Soc. 82, 1373 (1960)
26. R.H.HASEK, P.G.GOTT und J.C.MARTIN J.org.Chemistry 29, 1239 (1964)
27. J.C.MARTIN, P.G.GOTT, V.W.GOODLETT und R.H.HASEK, J.org.Chemistry 30, 4175 (1965)
28. R.D.KIMSBROUGH und R.W.ASKINS, J.org.Chemistry 32, 3683 (1967)
29. R.HUISGEN, L.FEILER und G.BINSCH Angew.Chem. 76, 892 (1964)
30. R.HUISGEN, L.A.FEILER und P.OTTO, Tetrahedron Letters 1968, 4485
31. R.HUISGEN, L.A.FEILER und P.OTTO, Chem.Ber. 102, 3405 (1969)
32. R.HUISGEN, L.A.FEILER und P.OTTO, Chem.Ber. 102, 3444 (1969)
33. R.HUISGEN, L.A.FEILER und G.BINSCH, Chem.Ber. 102, 3460 (1969)
34. R.HUISGEN und H.MAYR, Tetrahedron Letters 1975, 2965
35. J.N.COLLIE, T.TICKLE, J.chem.Soc. 75, 715 (1899)

36. Zusammenfassende Darstellung und Literaturangaben in:
L.F.CAVALIERI, Chem.Reviews 41, 525 (1947)
N.CAMPBELL in E.H.RODD, Chemistry of Carbon Compounds,
Vol. IV/B S. 821, Elsevier Publishing Amsterdam, 1959
37. H.HAVERLAND, Dissertation, FU Berlin, 1967
38. M.PEGLOW, Dissertation, FU Berlin, 1968
39. R.V.AMMON und R.D.FISCHER, Angew.Chem. 84, 737 (1972)
40. L.POHL, Kontakte (Merck), 1, 17 (1972)
41. L.J.BELLAMY, Ultrarot Spektrum und chem. Konstitution,
Steinkopff Verlag, Darmstadt 1966, S. 147, S.149 und S.104
42. H.G.HELLER, D.AULD, K.SALISBURY, J.chem.Soc. C 1967, 1552
43. R.HUISGEN und P.OTTO, Chem.Ber. 102, 3475 (1969)
44. P.KOPPITZ, Dissertation Universität München, 1974
45. R.CRIEGEE, D.SEEBACH, R.E.WINTER, B.BÖRRETZEN und
H.-A.BRUNE, Chem.Ber. 98, 2339 (1965)
46. H.H.FREEDMAN, G.A.DOORAKIAN und U.R.SANDEL, J.Amer.chem.
Soc. 85, 1601 (1963)
47. J.K.WILLIAMS, D.W.WILEY und B.C.KUSIEK, J.Amer.chem.Soc.
84, 2216 (1962)
48. S.TAKEI und Y.KAWANO, Tetrahedron Letters 1975, 4389
49. O.DIELS und K.ALDER, Chem.Ber. 62, 554, 2337 (1929)
50. J.G.BURR und L.S.CIERESZKO, J.Amer.chem.Soc. 74,
5426 (1952)
51. A.MICHAELIS und H.V.SODEN, Liebigs Ann.Chem. 229,
320 (1885)
52. H.R.NACE, J.Amer.chem.Soc. 81, 5428 (1959)
53. W.A.BONNER und C.J.COLLINS, J.Amer.chem.Soc. 77,
99 (1955)
54. A.NOHARA, T.UMETANI, K.UKAWA und Y.SANNO, Chem.
pharmac. Bull. 22, 2959 (1974)

55. P.SCHENONE, G.BIGNARDI und S.MORUSSO, J.Heterocycl. Chem. 9, 1341 (1972)
56. F.M.DEAN und ST.MURRAY, J.chem.Soc. Perkin.I, 1975, 1706
57. D.A.S. 2.204.051 (1972)
C.A. 77, 151.932 w (1972)
58. US-PAT. 3.767.679 (1973)
C.A. 80, 36.998x (1974)
59. R.GRENNWALD, M.CHAYKOVSKY und E.J.COREY, J.org. Chemistry 28, 1128 (1963)
60. F.M.DEAN, Naturally Occurring Ring Compounds, Butterworth London, 1963 S. 366 ff
61. TH.SZELL, J.chemSoc. C 1967, 2041
62. J.M.LOCKHARDT und E.M.TANNER, J.chem.Soc. 1965, 3610
63. R.G.JONES und M.J.MANN, J.Amer.chem.Soc. 75, 4048 (1953)
64. CAINSWORTH und R.G.JONES, J.Amer.chem.Soc. 76, 3172 (1954)
65. A.F.THOMAS und A.MARXER, Helv.chim.Acta 41, 1898 (1958)
66. F.EIDEN und E.-A.SCHAUMBURG, Tetrahedron Letters 1972, 1593
67. L.PRIELIPP, Dissertation Universität München, 1975
68. L.KNORR, Ber.dtsch.chem.Ges. 26, 100 (1893)
69. L.HUNTER, J.chem.Soc. 1945, 806
70. Z.COJOCARU, D.POSTECU und D.GHIRAN, Rev.Med. 1973, 19, 46 C.A. 79, 65.321f
71. L.CLAISEN, Liebigs Ann.Chem. 278, 261 (1894)
72. L.G.TENSMEYER und C.AINSWORTH, J.org.Chemistry 31, 1878 (1966)
73. I.L.FINAR und D.M.RACKHAM, J.chem.Soc.B 1968, 211
74. T.J.BATTERHAM, NMR-Spectra of simple Heterocycles, John Wiley & Sons, New York, 1973, S.98

75. D.J.BROWN, R.F.EVANS, T.J.BATTERHAM, The Pyrimidines Suppl.I, Wiley-Interscience, New York, 1970, S.241
 76. wie 47, S.103
 77. D.LLOYD und H.P.CLEGHORN, Advan.Heterocycl.Chem. 17, 27 (1974) und dort zitierte Literatur
 78. R.H.WILEY und A.J.HART, J.Amer.chem.Soc. 77, 2340, (1955)
 79. E.B.REID und J.R.SIEGEL, J.Amer.chem.Soc. 76, 938 (1954)
 80. F.G.YOUNG, J.Amer.chem.Soc. 71, 1346 (1949)
 81. G.A.BIHMAYER, G.DERFLINGER, J.DERKOSCH und O.E. POLANSKY, Mh. Chemie 98, 564 (1967)
 82. E.W.GARBISCH, J.Amer.chem.Soc. 85, 1696 (1963)
 83. S.FORSÉN, F.MERÉNYI und M.NILSSON, Acta chem.Scand. 18, 1208 (1964)
 84. E.D.BERGMANN, D.GINSBURG und R.PAPPO, Org.Reactions 10, 187 (1959) und dort zitierte Literatur
 85. W.S.JOHNSON und H.POSVIC, J.Amer.chem.Soc. 69, 1361 (1947)
 86. S.G.POWELL, J.Amer.chem.Soc. 45, 2711 (1923)
 87. L.REICHEL und H.GRYTZKA, Liebigs Ann.Chem. 720,
 88. R.H.DEWOLFE, Carboxylic Ortho Acid Derivatives[?], Academic Press, New York und London, 1970, S. 475
 89. R.MEYER und H.MEYER, Ber.dtsch.chem.Ges. 28, 2959 (1895)
 90. H.E.UNGNADE, D.V.NIGHTINGALE und H.E.FRENCH, J.org. Chemistry 10, 533 (1945)
 91. N.K.KOTSCHEKOW und L.J.KUDRJASCHOW, Ž. obsč. Chim. 28, 3020 (1958)
- ref. HOUBEN-WEYL-MÜLLER, Methoden der organischen Chemie, Bd. VI/2. G.Thieme Verlag, Stuttgart, 1963, S.794

92. R.MEYER und E.SAUL, Ber.dtsch.chem.Ges. 26,
1271 (1893)
93. R.N.SEN und K.N.BANERJEE, J.indian.chem.Soc. 6, 505
94. W.REPPE, H.KRÖPER, H.J.PISTOR und O.WEISSBARTH, Liebigs
Ann.Chem. 582, 109 (1953)
95. W.BERTINI und A.De MUNNO, P.PELOSÌ und P.PINO,
J.Heterocycl.Chem. 5, 621 (1968)
96. L.CLAISEN, Ber.dtsch.chem.Ges. 36, 3664 (1903)
97. M.E.KUEHNE, J.org.Chemistry 35, 171 (1970)
98. V.P.MAMEV und A.M.KIM, Izv.Sib.Otd.Akad.Nauk.SSSR.
Ser.Khim.Nauk 1968, 101
ref. C.A. 70, 4035 h (1969)
99. D.O.S. 2.345.924 (1974)
C.A. 81, 25.568 b (1974)
100. US-Pat. 3.553.229 (1971)
C.A. 75, 5881 w (1971)
101. US-Pat. 3.825.539 (1974)
C.A. 43.396 n (1975)
102. E.BREITMEIER und W.VOELTER, ¹³C-NMR-Spectroscopy, Verlag
Chemie, Weinheim 1974
103. J.TH.CLERC, E.PRETSCH ¹³C-Kernresonanz-Spektroskopie,
Akad.Verlagsgesellschaft, Frankfurt a.M., 1973, S.64
104. H.WAGNER, V.M.CHARI und J.SONNENBICHLER, Tetrahedron
Letters 1976, 1799
105. L.CLAISEN, Liebigs Ann.Chem. 297, 1 (1897)
106. H.GÜNTHER, NMR-Spektroskopie, Georg Thieme Verlag 1973
S. 214
107. E.B.KNOTT, J.chem.Soc. 1954, 1482
108. K.YOSHIDA und Y.YAMASHITA, Tetrahedron Letters 1966,
693

109. CH.D.HURD, O.E.EDWARDS und J.R.ROACH, J.Amer.chem. Soc. 66, 2013 (1944)
110. A.SCHÖNBERG, J.Amer.chem.Soc. 72, 3396 (1950)
111. W.LUFT, Dissertation, FU Berlin, 1972
112. J.E.GOWAN und T.S.WHEELER, J.chem.Soc. (London) 350, 1925 (1950)
113. J.H.LOOKER, J.R.EDMAN und J.I.DAPPEN, J.Heterocycl. Chem. 1, 141 (1964)
114. P.J.ITTERAH und F.G.MANN J.chem.Soc. (London) 1958, 467
115. P.F.WILEY, J.Amer.chem.Soc. 73, 4205 (1951)
116. C.HERDEIS, Dissertation Universität München, 1975
117. R.A.JONES und A.R.KATRITZKY, J.chem.Soc. 1960, 2937, 2947
118. H.H.AUF DEM KELLER und F.ZYMALKOWSKI, Arch.Pharmaz. 304, 543 (1971)
119. ST.V.KOSTANECKI und G.ROSSBACH, Ber.dtsch.chem.Ges. 29, 1492 (1896)
120. W.FEUERSTEIN und ST. VON KOSTANECKI, Ber.dtsch.chem.Ges. 31, 710 (1898)
121. A.LÖWENBEIN, Ber.dtsch.chem.Ges. 57, 1515 (1924)
122. E.C.TAYLOR in L.Fieser, M.Fieser, Reagents for organic Synthesis, John Wiley & Sons Inc. New York-London-Sydney, 1967, S.344
123. H.STAUDINGER, Ber.dtsch.chem.Ges. 44, 1620 (1911)

Lebenslauf

Irmgard Breugst
geb. Huber

geboren am 2. April 1948 in Weißenburg als Tochter des Betriebsleiters Arthur Huber und seiner Ehefrau Therese, geb. Schenk
Verheiratet mit Dr. Wolfgang Breugst
seit April 1974

Schulbildung:

Sept. 1954 - Juli 1958 Volksschule
in Weißenburg
Sept. 1958 - Juli 1967 Math.-nat.
Gymnasium in Weißenburg

Reifeprüfung:

21. Juli 1967

Praktikantenzeit:

Okt. 1967 - Sept. 1969
Burg-Apotheke, Weißenburg

Pharmazeutische
Vorprüfung:

16. Sept. 1969 in Ansbach

Studium der
Pharmazie:

WS 1969/70 - SS 1972 an der Ludwig-Maximilians-Universität München

Pharmazeutische
Prüfung:

17. Okt. 1972, München

Approbation:

20. Nov. 1972

Promotion:

Seit Nov. 1972 unter Anleitung von
Prof. Dr. F. Eiden

Verwalter einer
wissenschaftlichen
Assistentenstelle:

Seit Jan. 1974

